

A4

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-212457

(43)Date of publication of application : 07.08.2001

(51)Int.Cl.

B01J 21/06  
A61L 9/00  
A61L 9/18  
B01D 53/86  
B01D 53/94  
B01J 35/02  
B01J 37/02  
B01J 37/08  
B01J 37/34  
C01G 23/053  
C03C 17/25  
H01L 31/04

(21)Application number : 2000-113147

(71)Applicant : KANKYO DEVICE KENKYUSHO:KK

(22)Date of filing : 13.08.1999

(72)Inventor : SUGIHARA SHINICHI

(30)Priority

Priority number :	10235112	Priority date :	21.08.1998	Priority country :	JP
	10250250		04.09.1998		JP
	10287747		09.10.1998		JP
	10339772		30.11.1998		JP
	11064665		11.03.1999		JP
	11208138		22.07.1999		JP

(54) VISIBLE LIGHT-TYPE PHOTOCATALYST AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a photocatalyst having visible light activity, and to provide a method for producing the same, a photo-decomposition method with light containing visible rays using the photocatalyst and a device using the photocatalyst.

SOLUTION: The photocatalyst is an oxide semiconductor such as anatase- type titanium dioxide, which has stable oxygen defects and is active under visible light irradiation. The method for producing the visible light-type photocatalyst comprises subjecting the oxide semiconductor to hydrogen plasma treatment or plasma treatment in plasma of rare gas elements under such a condition that the intrusion of the atmosphere into the treatment system is substantially avoided. A material obtained by loading the catalyst onto a base material is also provided. A decomposition method of a substance, comprising bringing the substance to be decomposed into contact with the catalyst irradiated with the light containing at least visible light, is provided. The new catalyst, capable of utilizing even visible light, and a method comprising using this photocatalyst and photo-decomposing/removing various substances containing organic substances or bacteria are provided.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.04.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3252136

[Date of registration] 16.11.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] In ESR which is the titanium-dioxide oxide which has the stable oxygen defect, and was measured the inside of a vacuum, 77K, and under dark The signal whose g values are 2.003-4 is observed, and the signal whose g values of a parenthesis are 2.003-4 The inside of a vacuum, The catalyst which has activity under the light irradiation characterized by the intensity of a signal being larger than the case where it is measured under dark above-mentioned ] when the light of the wavelength of at least 420nm - 600nm range is measured under irradiation in 77K.

[Claim 2] The catalyst according to claim 1 whose titanium dioxide is an anatase type or a rutile type.

[Claim 3] The catalyst according to claim 1 whose diameter of a primary particle titanium dioxides are anatase type titanium oxide fine particles, and is 10nm or less.

[Claim 4] A catalyst given in any 1 term of the claims 1-3 which do not have substantially any patterns other than an anatase type titanium dioxide in the diffraction pattern from which a titanium dioxide is obtained according to an X diffraction (XRD).

[Claim 5] A catalyst given in any 1 term of the claims 1-4 which have NO<sub>x</sub> oxidization activity under at least 400-600nm light irradiation.

[Claim 6] A catalyst given in any 1 term of the claims 1-5 whose ratios (O1second/Ti2p) of the area of a peak which belong to 1 s-electron of the oxygen combined with titanium to the area of the peak which belongs to 2 p-electrons of the titanium obtained by X-ray photoelectron spectroscopy are 1.99 or less.

[Claim 7] The catalyst according to claim 6 the ranges of whose surface ratio (O1second/Ti2p) are 1.5-1.95.

[Claim 8] The catalyst according to claim 6 or 7 whose surface ratio (O1second/Ti2p) is substantially fixed one week or more.

[Claim 9] A catalyst given in any 1 term of claims 1-80 by which the signal which belongs to Ti3+ g value indicates 1.96 to be in 77K and ESR measured under dark is not substantially observed among a vacuum.

[Claim 10] The manufacture method of a catalyst of having activity under the light irradiation which is the method of carrying out hydrogen plasma treatment of the titanium dioxide, and is characterized by performing the above-mentioned processing in the state where there is no invasion of the atmosphere into a processor substantially.

[Claim 11] The manufacture method of a catalyst of having activity under the light irradiation which is the method of carrying out rare-gas element plasma treatment of the titanium dioxide, and is characterized by performing the above-mentioned processing in the state where there is no invasion of the atmosphere into a processor substantially.

[Claim 12] The manufacture method according to claim 10 or 11 that the state where there is no invasion of the atmosphere into a processor substantially is in the state of taking 10 minutes at least for 1 torr of degree of vacuums of the sealed system to change.

[Claim 13] The manufacture method of a catalyst of having activity in part at least under the light irradiation characterized by the thing of the front face of a titanium dioxide to do for the ion implantation of the rare-gas element ion.

[Claim 14] The manufacture method of a catalyst of having activity under the light irradiation characterized by heating a titanium dioxide under a vacuum.

[Claim 15] The manufacture method given in any 1 term of the claims 10-14 whose titanium dioxides are - ZE type titanium dioxides.

[Claim 16] The manufacture method of a catalyst of having activity under the light irradiation characterized by heating an anatase type titanium dioxide at 400 degrees C or more under a vacuum 1 torr or less.

[Claim 17] The catalyst which has activity under the light irradiation manufactured by the method given in any 1 term of claims 10-16.

[Claim 18] claim 1- whose activity under light irradiation is oxidization activity or reduction activity -- a catalyst given in any 1 term of 9 and 17

[Claim 19] claim 1- the activity under light irradiation is the decomposition activity of an inorganic substance or the organic substance, or is [ - ] sterilization activity -- a catalyst given in any 1 term of 9 and 17

[Claim 20] A catalyst given in the claims 1-9 which are the shape of a particle, the shape of a thin film, and a tabular, and any 1 term of 17-19.

[Claim 21] Goods characterized by preparing a catalyst given in claims 1-9 and any 1 term of 17-20 in a base-material front face.

[Claim 22] Goods according to claim 21 whose base material is the skin of a building, a roof superficies roof side, windowpane superficies or a windowpane inside, the wall surface of the room, a floor line or a ceiling side, a blind, a curtain, the protective barrier of a passage, the wall of a tunnel, the superficies of a floodlight or a reflector, the interior side of vehicles, a mirror side, windowpane superficies, or a windowpane inside.

[Claim 23] The photolysis method of the matter of contacting the medium containing a decomposition product-ed on a catalyst or goods according to claim 21 or 22 given in claims 1-9 and any 1 term of 17-20, and making the aforementioned decomposition product-ed decomposing into them under the optical irradiation containing the light.

[Claim 24] The way according to claim 23 decomposition products-ed are at least one sort of matter chosen from the group which consists of an inorganic compound, an organic compound, a microorganism biomass, and a tumor cell.

[Claim 25] The way according to claim 23 or 24 a medium is water or air.

[Claim 26] A method given in any 1 term of the claims 23-25 whose light containing the light is sunrays or an artificial beam of light.

[Claim 27] The way according to claim 26 an artificial beam of light is a beam of light from a fluorescent lamp, an incandescent lamp, and/or a halogen lamp.

[Claim 28] Photolysis equipment which becomes the photocatalyst unit which prepared the catalyst given in claims 1-9 and any 1 term of 17-20 in the base-material front face, and the aforementioned photocatalyst from the light source for irradiating the light containing the light.

[Claim 29] Equipment according to claim 28 whose light sources for irradiating the light containing the light are a fluorescent lamp, an incandescent lamp, and/or a halogen lamp. [Claim 30] The electrode for solar batteries using the material which becomes claims 1-9 and any 1 term of 17-20 from the catalyst of a publication.

[Claim 31] The electrode for photolyses of the water using the material which becomes claims 1-9 and any 1 term of 17-20 from the catalyst of a publication.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001] A technical field this invention relates to the equipment using the photocatalyst which has light activity, the manufacture method of this photocatalyst, the photolysis method using light including the visible ray using this catalyst, and this photocatalyst.

[0002] Various things for which deodorization and sterilization are performed using a background technical photocatalyst are examined, and have some which are put in practical use. For example, the air art by the photocatalyst under indoor lighting is indicated by WO 94/No. 11092. Moreover, the prevention method of the hospital infection which used the photocatalyst is indicated by JP,7-102678,A. In any case, ultraviolet rays 400nm or less are required as an excitation light, using oxide semiconductors, such as a titanium dioxide, as a photocatalyst. However, the visible ray is also included in the sunlight and the artificial light used as the excitation light source in addition to ultraviolet rays. However, in the photocatalyst which consists of oxide semiconductors, such as the above-mentioned titanium dioxide, the visible ray was not used but was very inefficient-like from a viewpoint of an energy conversion efficiency. Although it is known that photocatalyst activity will be obtained also in a light field by pouring metal ions, such as chromium, into a titanium dioxide with ion-implantation, a method is large-scale and far from utilization. By the way, it is reported that the catalytic activity by ultraviolet rays can be raised by making TiC coating a titanium dioxide by the plasma CVD method (JP,9-87857,A). However, it is not indicated that the photocatalyst activity by the visible ray is obtained by TiC coating. Then, the 1st purpose of this invention is to offer the new photocatalyst which can also use a visible ray. further -- the 2nd purpose of this invention -- the above -- it is in offering the manufacture method of a new photocatalyst further -- the 3rd purpose of this invention -- the above -- it is in offering the method of photodissociating and removing the various matter which contains the organic substance and bacteria using a new photocatalyst further -- the 4th purpose of this invention -- the above -- it is in offering the equipment using the new photocatalyst

[0003] The summary this invention of invention relates to the catalyst which has activity under the light irradiation characterized by being the oxide semiconductor which has the stable oxygen defect. As an oxide semiconductor, an oxidization hafnium, a zirconium oxide, a strontium titanate, a titanium oxide-zirconium-oxide multiple oxide, an oxidization silicon-titanium oxide multiple oxide, etc. can be mentioned by making a titanium dioxide into the start. The catalyst which has activity under the light irradiation characterized by having the oxygen defect which is an anatase type titanium dioxide and was stabilized as the above-mentioned catalyst, for example can be mentioned. Furthermore, this invention relates to the manufacture method of the light type photocatalyst characterized by performing the above-mentioned processing in the state where it is hydrogen plasma treatment or the method of carrying out rare-gas element plasma treatment, and there is no invasion of the atmosphere into a processor substantially about an oxide semiconductor. In addition, this invention relates to the manufacture method of the light type photocatalyst characterized by the thing of the front face of an oxide semiconductor to do for the ion implantation of the rare-gas element ion in part at least. Furthermore, this invention relates to the manufacture method of a catalyst of having activity under the light irradiation characterized by heating an oxide semiconductor under a vacuum. Especially the above-mentioned oxide semiconductor can be an anatase type titanium dioxide. Furthermore, this invention can mention a titanium dioxide, a zirconium oxide, an oxidization hafnium, a strontium titanate, a titanium oxide-zirconium-oxide multiple oxide, or an oxidization silicon-titanium oxide multiple oxide as an oxide semiconductor processed about the catalyst which has activity under the light irradiation manufactured by the manufacture method of the above-mentioned this invention. Moreover, this invention relates to the goods characterized by preparing the catalyst of the above-mentioned this invention in a base-material front face. Furthermore, this invention relates to the photolysis method of the matter of contacting the medium containing a decomposition product-ed on the goods of the catalyst of the above-mentioned this invention, or the above-mentioned this invention, and making the aforementioned decomposition product-ed decomposing into them under the optical irradiation containing the light. Furthermore, this invention relates to the photolysis equipment which consists of a photocatalyst unit which prepared the catalyst of the above-mentioned this invention in the base-material front face, and the light source for irradiating the light which contains the light in the aforementioned photocatalyst. In addition, this invention relates to the electrode for solar batteries, and the electrode for photolyses of water.

[0004]

[0005] The catalyst of the gestalt this invention for inventing is characterized by being the oxide semiconductor which has the stable oxygen defect. Furthermore, the catalyst of this invention is a catalyst which has activity under light irradiation. As the above-mentioned oxide semiconductor, although a titanium dioxide, an oxidization hafnium, a zirconium oxide, a strontium titanate, a titanium oxide-zirconium-oxide multiple oxide, or an oxidization silicon-titanium oxide multiple oxide can be mentioned, it is not limited to these, for example. An oxide semiconductor can be a rutile titanium dioxide or an anatase type titanium dioxide, and, as for especially an oxide semiconductor, it is desirable that it is an anatase type titanium dioxide from a viewpoint that practicality is high. Hereafter, the case of the anatase type titanium dioxide which is a typical oxide semiconductor is explained. The catalyst which is one mode of this invention is characterized by having the oxygen defect which is the catalyst anatase type titanium dioxide which has activity, and was stabilized under light irradiation. Moreover, the catalyst of this invention can consist of a titanium dioxide which does not have substantially any patterns other than an anatase type titanium dioxide in the diffraction pattern obtained according to an X diffraction (XRD). The grade of the oxygen defect of the anatase type titanium dioxide which is the catalyst of this invention can be specified by the ratio (O1second/Ti2p) of the area of a peak which belongs to 1 s-electron of the oxygen combined with titanium to the area of the peak which belongs to 2 p-electrons of the titanium

obtained by X-ray photoelectron spectroscopy, for example, is 1.99 or less. The ranges of more desirable surface ratio (O1s/2p/Ti2p) are 1.5–1.95. Moreover, it means that it is substantially [ for example, / the above-mentioned surface ratio (O1s/2p/Ti2p) / one week or more ] fixed even if it leaves the stability of the oxygen defect of an oxide semiconductor in the atmosphere, when the catalyst of this invention is the anatase type titanium dioxide which has for example, an oxygen defect. If a titanium dioxide is returned with hydrogen gas, although it is known that an oxygen defect will arise, the oxygen deficiency obtained by hydrogen gas reduction is very unstable, and disappears in air for a short time. The oxygen defect which the catalyst of this invention has on the other hand is very stable, and according to the experimental result, even if it leaves it in the atmosphere, it is stable half a year at least. Moreover, even if it uses the catalyst of this invention for a photocatalysis, the above-mentioned oxygen defect cannot disappear for a short period of time, and it can be stably used as a catalyst. Although 3.2eV and a rutile type is [ an anatase type ] 3.0eV and, as for the band gap of a titanium dioxide, all are activated by only ultraviolet rays, in addition to the optical activity under the ultraviolet rays which a titanium dioxide has, photoactivation of the catalyst of this invention is carried out by only the light. Although the grade of the photoactivation by the light of the catalyst of this invention changed with the amounts of oxygen defects etc., when it is made into 100 in the case of an anatase type titanium dioxide (for example, the activity under the black light light irradiation which cut light 400nm or more), at least 5 has the activity under the halogen lamp light irradiation which cut light 420nm or less, and it is usually 20 or more. Furthermore, the activity under light irradiation of the catalyst of this invention is the oxidation activity or reduction activity which an anatase type titanium dioxide originally has. Moreover, the activity under light irradiation of the catalyst of this invention means having NOx oxidation activity under at least 400–600nm light irradiation. Since conventional anatase type titanium oxide has the above-mentioned band gap, it has a certain amount of activity to the visible ray near 400nm. However, the catalyst which shows photocatalyst activity to the visible ray of the wavelength region to near 600nm exceeding 500nm is not known until now. For example, the NOx oxidation activity (NO removal activity) obtained when the catalyst of this invention obtained by the hydrogen plasma treatment method or the rare-gas element plasma treatment method set to 100 NOx oxidation activity (NO removal activity) obtained when light with a wavelength of 360nm is irradiated and light with a wavelength of 460nm is irradiated is at least 30, is 50 or more preferably, and is 60 or more most preferably. Moreover, the NOx oxidation activity (NO removal activity) obtained when light with a wavelength of 560nm is irradiated is at least 5, is ten or more preferably, and is 15 or more most preferably. In the anatase type titanium oxide by Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. said for the activity of a photocatalyst to be high, if NOx oxidation activity (NO removal activity) obtained when light with a wavelength of 360nm is irradiated is set to 100, the NOx oxidation activity (NO removal activity) obtained when light with a wavelength of 460nm is irradiated is about 0, and does not show activity at all about light with a wavelength of 560nm. In addition, the with a half-value width [ of 20nm ] homogeneous light was used for measurement of the above-mentioned NOx oxidation activity (NO removal activity) by the irradiation equipment made from Japanese duty light, using 300W xenon lamp as the light source. For example, each light (the wavelength of 360nm, 460nm, and 560nm) is the with a half-value width of 20nm ] homogeneous light. The catalyst which shows photocatalyst activity to the visible ray of the wavelength region to such near 600nm For example, are titanium oxide which has a stable oxygen defect, and it sets to 77K and ESR measured under dark among a vacuum. The signal whose g values are 2.003–4 is observed, and the signal whose g values of a parenthesis are 2.003–4 The inside of a vacuum. When the light of the wavelength of at least 420nm – 600nm range is measured under irradiation in 77K, the intensity of a signal can be larger than the case where it is measured under dark [ above-mentioned ]. The signal whose g values measured in ESR under the above-mentioned conditions are 2.003–4 is SHI which belongs to the oxygen defect of titanium oxide. It is known until now that it is GUNARU. However, when intensity becomes large from the case where it is measured under dark [ above-mentioned ] when the above-mentioned signal measures the light of the wavelength of 420nm – 600nm range under irradiation, the photocatalyst and bird clapper which were excellent in light activity are not known until now. The inside of the intensity IO of the ESR signal the inside of a vacuum and whose g value measured 77K and under dark are 2.003–4, and a vacuum. The ratio (IL/IO) with the intensity IL of the ESR signal whose g values which measured the light of the wavelength of at least 420nm – 600nm range under irradiation in 77K are 2.003–4 It is desirable to exceed 1, and more preferably, a ratio (IL/IO) is 1.3 or more, and is 1.5 or more still more preferably. furthermore, the above -- in addition, in 77K and ESR measured under dark, it is desirable among a vacuum that the signal which belongs to Ti3+ g value indicates 1.96 to be the object which is not observed substantially from a viewpoint of being the photocatalyst excellent in light activity When oxide semiconductors are oxide semiconductors other than a titanium dioxide, it is the same, and in addition to the optical activity under ultraviolet rays, photoactivation is carried out by only the light, and the grade of the photoactivation by the light changes with the amounts of oxygen defects etc. The activity under light irradiation of the catalyst of this invention is the oxidation activity or reduction activity which an oxide semiconductor originally has. Furthermore, the activity under light irradiation of the catalyst of this invention is [ whether it is the decomposition activity of an inorganic substance or the organic substance, and ] sterilization activity. Furthermore, there can be no limit in the configuration of the catalyst of this invention, for example, they can be the shape of a particle, the shape of a thin film, and a tabular. However, it is not limited to these. Moreover, a particle-like oxide semiconductor (catalyst) is the purpose which raises activity, and you may corn it even if it turns minutely, and in order to make handling easy. Moreover, you may split-face-ize the front face of the oxide semiconductor (catalyst) of the shape of a thin film, and a tabular in order to raise activity. Moreover, the above-mentioned titanium dioxide may add other components of the grade which does not bar the light activity of this invention. The catalyst of this invention can be acquired from the method characterized by performing the above-mentioned processing in the state where it is hydrogen plasma treatment or the method of carrying out rare-gas element plasma treatment, and there is no invasion of the atmosphere into a processor substantially about an oxide semiconductor. The above-mentioned oxide semiconductor can be a titanium dioxide, a zirconium oxide, an oxidation hafnium, a strontium titanate, a titanium oxide-zirconium-oxide multiple oxide, or an oxidation silicon-titanium oxide multiple oxide. Moreover, the anatase type titanium dioxide used as a raw material can be a titanium dioxide manufactured with the titanium dioxide manufactured with the wet method, for example, a sulfuric-acid method, and dry process. Hydrogen plasma treatment generates hydrogen plasma by introducing hydrogen gas into the oxide semiconductor set in the reduced pressure state which irradiated the electromagnetic wave, for example, microwave, and the radio wave, and can carry out an oxide semiconductor to this plasma by carrying out predetermined-time exposure. Moreover, rare-gas element plasma treatment generates rare-gas element plasma by introducing rare-gas element gas into the oxide semiconductor set in the reduced pressure state which irradiated the electromagnetic wave, for example, microwave, and the radio wave, and can carry out an oxide semiconductor to this plasma by carrying out predetermined-time exposure. As a rare-gas

element, although helium, neon, an argon, a krypton, a xenon, and a radon can be mentioned for example, from a viewpoint that acquisition is easy, it is desirable that they are helium, neon, an argon, etc. The above-mentioned reduced pressure state can be 10 torrs or less, and can also be 2 torrs or less. In consideration of the generating state of the amount of an oxide semiconductor, or plasma to process, it can opt for the output of an electromagnetic wave suitably. The amount of introduction of hydrogen gas or rare-gas element gas can be suitably determined in consideration of a reduced pressure state or the generating state of plasma. Moreover, the exposure time to the hydrogen plasma of an oxide semiconductor or rare-gas element plasma is suitably determined in consideration of the amount of oxygen defects introduced into an oxide semiconductor. It is characterized by performing the manufacture method of this invention in the state where there is no invasion of the atmosphere into a plasma treatment system substantially, and the state where there is no invasion of the atmosphere into a plasma treatment system substantially means the state of taking 10 minutes at least for 1 torr of degree of vacuums of the sealed system to change. Introduction of the oxygen defect to an oxide semiconductor becomes easy, so that there is little atmospheric invasion. Moreover, by request, the above-mentioned hydrogen plasma can also contain gas other than hydrogen, and can mention methane and a rare-gas element as such gas, for example. If hydrogen plasma or rare-gas element plasma is used by the manufacture method of this invention, an oxygen defect can be introduced to an oxide semiconductor, for example, the coexistence of methane or a rare-gas element to hydrogen plasma is not indispensable to introduction of an oxygen defect. Moreover, the same is said of rare-gas element plasma, and by request, gas other than a rare-gas element can also be included in rare-gas element plasma, and methane and hydrogen can be mentioned to it as such gas, for example. However, the coexistence of methane or hydrogen to rare-gas element plasma is not indispensable to introduction of an oxygen defect. The catalyst of this invention can be manufactured in part at least also by the method of the front face of an oxide semiconductor which carries out the ion implantation of the rare-gas element ion. Ion-implantation can be performed using the method and equipment which are used by semiconductor industry. In addition, the amount of the rare-gas element ion which should be poured in, the kind of oxide semiconductor, etc. can determine the conditions of an ion implantation suitably. In addition, as a rare-gas element, although helium, neon, an argon, a krypton, a xenon, and a radon can be mentioned for example, from a viewpoint that acquisition is easy, it is desirable that they are helium, neon, an argon, etc. Moreover, manufacture of the catalyst of this invention can also be aimed at the titanium oxide fixed to the substrate not only using fine particles but using the suitable binder. Furthermore, the catalyst of this invention can be manufactured also by the method of heating an oxide semiconductor under a vacuum. For example, an oxygen defect a titanium dioxide by carrying out a heating hydrogen reduction under heat-treating under a high vacuum, or a high vacuum. It is formed and starting a visible optical absorption is known. However, it is not known that the titanium dioxide which has these oxygen defect is the catalyst which has activity under light irradiation. The above-mentioned process can be a method of heating for example, an anatase type titanium dioxide at 400 degrees C or more under a vacuum 1 torr or less. Although a degree of vacuum and temperature can determine the processing time suitably, it can be 30 minutes - 1 hour in processing at 400 degrees C under a 1-torr vacuum. Although it becomes the catalyst which has the oxygen defect stabilized in the anatase type titanium dioxide by hydrogen plasma, the thing which carried out rare-gas element plasma treatment, or the thing which carried out the ion implantation as mentioned above, and has activity under light irradiation, as shown in an example, a rutile titanium dioxide, a zirconium oxide, oxidation HAUFUNIMU, a strontium titanate, etc. are hydrogen plasma, rare-gas element plasma treatment, or carrying out an ion implantation, and serve as a catalyst which has activity under light irradiation. However, the strength of the activity under light irradiation and the wavelength dependency of activity change with the kind of oxide semiconductor, methods of processing, etc. It was thought that its band gap is large although a zirconium oxide is a semiconductor, and there was no function as a photocatalyst of practical use level. However, hydrogen plasma, rare-gas element plasma treatment, or the catalyst and bird clapper that have activity under light irradiation when an ion implantation is carried out became clear by the manufacture method of this invention. The zirconium carbide of a minute amount and generation of an oxygen defect were accepted as a result of the surface analysis according [ hydrogen plasma, rare-gas element plasma treatment, or the zirconium oxide that carried out the ion implantation ] to ESCA. Although the function as a photocatalyst has a rutile titanium dioxide under ultraviolet radiation irradiation, since activity compares and is inferior to an anatase type, there is no actual result used as a photocatalyst. However, hydrogen plasma, rare-gas element plasma, or the catalyst and bird clapper that have activity also under light irradiation when ion-implantation processing is carried out became clear by the manufacture method of this invention. The activity under light irradiation was checked with the catalyst which has the stable oxygen defect of this invention also for oxidation HAUFUNIMU or a strontium titanate conventionally although the activity under light irradiation is not known. this invention relates to the goods characterized by preparing the catalyst of the above-mentioned this invention, or the catalyst manufactured by the manufacture method of this invention in a base-material front face. As a base material, they can be the skin of a building, a roof superficies roof side, windowpane superficies or a windowpane inside, the wall surface of the room, a floor line or a ceiling side, a blind, a curtain, the protective barrier of a passage, the wall of a tunnel, the superficies of a floodlight or a reflector, the interior side of vehicles, a mirror side, windowpane superficies, or a windowpane inside, for example. The attachment of the catalyst to a base material can perform the paint containing the particle of the catalyst of this invention, or the catalyst manufactured by the manufacture method of this invention coating or by carrying out a spray. Moreover, the goods of this invention can also be obtained by making an oxide-semiconductor layer front face into the catalyst of this invention by carrying out hydrogen plasma treatment of the base material which has oxide-semiconductor layers, such as a titanium dioxide, on a front face by the manufacture method of the above-mentioned this invention. Furthermore, the photolysis method of the matter of this invention is characterized by contacting the medium containing a decomposition product-ed on the goods of the catalyst of the above-mentioned this invention, the catalyst manufactured by the manufacture method of this invention, or this invention, and making the aforementioned decomposition product-ed decompose into them under the optical irradiation containing the light. Decomposition products-ed can be at least one sort of matter chosen from the group which consists of an inorganic compound, an organic compound, a microorganism biomass, and a tumor cell. Moreover, media can be water and air. More specifically, it is air, the organic substance (for example, sewage and seawater containing a crude oil or a petroleum product), etc. containing a bad smell, a toxic substance (for example, nitrogen oxide and formalin), etc. Furthermore, the light containing the light can be sunrays or an artificial beam of light. The source of an artificial beam of light can be a beam of light from a fluorescent lamp, an incandescent lamp, and a halogen lamp that what is necessary is just what can supply the light containing the light. Furthermore, the photolysis equipment of this invention consists of a photocatalyst unit which prepared the catalyst manufactured by the catalyst of the above-mentioned this invention, or the manufacture method of this invention in the base-material front face, and

the light source for irradiating the light which contains the light in the aforementioned photocatalyst. A photocatalyst unit can be a filter for air cleaners. Moreover, the light source for irradiating the light containing the light can be a fluorescent lamp, an incandescent lamp, or a halogen lamp. By using the method or equipment of this invention, by contacting the air which contains a decomposition product-ed in the photocatalyst or photocatalyst unit (goods) of this invention which irradiated the light which includes a visible ray at least, when air is air containing the causative agent of a bad smell, the causative agent of the bad smell contained by contact for a catalyst in air can be decomposed, and a bad smell can be reduced or removed. Moreover, when air is air containing bacteria, some bacteria [ at least ] contained by contact for a catalyst in air can be annihilated. When air contains a bad smell and bacteria, of course, the above-mentioned operation is obtained in parallel. By contacting the water which contains a decomposition product-ed in the photocatalyst or photocatalyst unit (goods) of this invention which irradiated the light which includes a visible ray at least by using the method or equipment of this invention, when water contains the organic substance, contact for a catalyst can decompose the underwater organic substance. When water contains bacteria, underwater bacteria can be annihilated by contact for a catalyst. When water contains the organic substance and bacteria, of course, the above-mentioned operation is obtained in parallel. Furthermore, the electrode for solar batteries of this invention and the electrode for photolyses of water consist of material which has the oxygen defect which are oxide semiconductors, such as an anatase type titanium dioxide, and was stabilized, and the content and the manufacture method of material are as above-mentioned. Moreover, the electrode for solar batteries of this invention and the electrode for photolyses of water consist of a catalyst of the oxide semiconductor processed by the manufacture method of this invention. A solar battery can be built using a well-known system, taking the property of this electrode into consideration, when using as an electrode for solar batteries. Moreover, when using it as an electrode for photolyses of water, the photolysis of water can be performed using a well-known method and equipment.

[0006] An example explains this invention to a detail further below an example.

10g (60 or less meshes) of example 1 anatase type titanium-dioxide powder was held in the 200ml coil made from a quartz. After connecting this coil made from a quartz to a plasma generator and exhausting the inside of a system with a vacuum pump, the electromagnetic wave (2.45GHz) of 400W was irradiated at the anatase type titanium-dioxide powder in a coil, and plasma was generated by the Tesla coil. And H<sub>2</sub> gas (it is a part for 30ml/about a flow rate) was introduced so that the pressure in a system might become about 1 torr. It processed for 30 minutes, stirring the anatase type titanium-dioxide powder in a coil. In addition, the plasma treatment system took 40 minutes for a degree of vacuum to rise by 1 torr, where it did not introduce gas and exhaust air with a pump is also severed. The peak which belongs the obtained anatase type titanium-dioxide powder to 2 p-electrons of titanium by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) (peak which belongs to 1 s-electron of the oxygen combined with an area of 458.8eV (Ti2p<sub>3/2</sub>) and 464.6eV (Ti2p<sub>1/2</sub>), and titanium (it asked for an area of 531.7eV (O1s).)) The obtained surface ratio (O1second/Ti2p) was 1.91. In addition, the surface ratio (O1second/Ti2p) of the anatase type titanium-dioxide powder which does not carry out plasma treatment was 2.00. Moreover, the surface ratio (O1second/Ti2p) measured like the above after leaving this sample in the one-week atmosphere was also 1.91. Furthermore, it was changeless also to the surface ratio one month after this sample (O1second/Ti2p). Moreover, as a result of giving the sample before the above-mentioned plasma treatment, and the sample after processing to an X diffraction examination, change was not looked at by the anatase type titanium dioxide in front of plasma treatment and in the back.

[0007] 10g (60 or less meshes) of example 2 anatase type titanium-dioxide powder was held in the 200ml coil made from a quartz. After connecting this coil made from a quartz to a plasma generator and exhausting the inside of a system with a vacuum pump, the electromagnetic wave (2.45GHz) of 400W was irradiated at the anatase type titanium-dioxide powder in a coil, and plasma was generated by the Tesla coil. And argon gas (it is a part for 10ml/about a flow rate) was introduced so that the pressure in a system might become about 1 torr. It processed for 120 minutes, stirring the anatase type titanium-dioxide powder in a coil. In addition, the plasma treatment system took 40 minutes for a degree of vacuum to rise by 1 torr, where it did not introduce gas and exhaust air with a pump is also severed. The peak which belongs the obtained anatase type titanium-dioxide powder to 2 p-electrons of titanium by X-ray photoelectron spectroscopy (peak which belongs to 1 s-electron of the oxygen combined with an area of 459.5eV (Ti2p<sub>3/2</sub>) and 465.4eV (Ti2p<sub>1/2</sub>), and titanium (it asked for an area of 530.0eV (O1s).)) The obtained surface ratio (O1second/Ti2p) was 1.89. In addition, the surface ratio (O1second/Ti2p) of the anatase type titanium-dioxide powder which does not carry out plasma treatment was 2.00. Moreover, the surface ratio (O1second/Ti2p) measured like the above after leaving this sample in the one-week atmosphere was also 1.89. Furthermore, it was changeless also to the surface ratio one month after this sample (O1second/Ti2p). Moreover, as a result of giving the sample before the above-mentioned plasma treatment, and the sample after processing to an X diffraction examination, change was not looked at by the anatase type titanium dioxide in front of plasma treatment and in the back.

[0008] The manufacture method of the catalyst of this invention by the method of injecting rare-gas element ion into the front face of the anatase type titanium dioxide which is example 3 oxide semiconductor is explained.

Device: Medium current ion implanter ULVAC IKX-7000 made from Japanese Vacuum technology method: Apply to mass analysis, and separate and take out argon ion, after introducing argon gas, irradiating an electron beam and ionizing it. After that It accelerated with the accelerator (100kV of direct current voltage), and argon ion was poured into the target.

Target: It is a glass plate (the carbon film of submicron order is coated with the thickness of about 0.2mm on glass.) with a diameter of 6cm about ST-01 0.2g. What was applied for conductive reservation required for ion-implantation. The peak which belongs the poured-in anatase type titanium-dioxide sample which was obtained the number 5x10<sup>16</sup> pieces/square centimeter of argon ion to 2 p-electrons of titanium by X-ray photoelectron spectroscopy (peak which belongs to 1 s-electron of the oxygen combined with an area of 458.6eV (Ti2p<sub>3/2</sub>) and 464.3eV (Ti2p<sub>1/2</sub>), and titanium (it asked for an area of 529.7eV (O1s).)) The obtained surface ratio (O1second/Ti2p) was 1.76. In addition, the surface ratio (O1second/Ti2p) of the anatase type titanium-dioxide powder which does not carry out plasma treatment was 2.00. Moreover, the surface ratio (O1second/Ti2p) measured like the above after leaving this sample in the one-week atmosphere was also 1.76. Furthermore, it was changeless also to the surface ratio one month after this sample (O1second/Ti2p).

[0009] The example 1 (decomposition examination by the light of an acetaldehyde) of an examination

The thing which applied to the glass plate (6x6cm) 0.2g of samples produced in the examples 1-2, or the sample (the shape of a plate) which created in the example 3 was installed in the glass bell jar type reactor (1.9l.). The glass filter which omits ultraviolet rays 420nm or less was used for the light source, using a halogen lamp (Toshiba Lighting & Technology JDR110V 75 WN/S-EK) (main luminous intensity : 100,000 luxs). After fully exhausting the inside of a

system, the acetaldehyde was poured in into the reactor and it considered as the reactant gas of predetermined concentration (1000 ppm). After the acetaldehyde reached the adsorption equilibrium, predetermined-time light irradiation was performed. The gas chromatography (FID) analyzed reactant gas. The acetaldehyde concentration decrement after optical irradiation is shown in the following tables. For comparison, the examination with the same said of the sample which does not carry out plasma treatment is performed, and it is shown in Table 1 by making a result into the example 1 of comparison.

[0010]

[Table 1]

	ハロゲンランプ (420nm以下カット)	光照射時間 (分)
実施例 1	400ppm	120分
実施例 2	330ppm	90分
実施例 3	520ppm	60分
比較例 1	0ppm	120分

[0011] It turns out that the photocatalyst which has the oxygen defect which is the anatase type titanium dioxide of this invention, and was stabilized from the result shown in the above-mentioned table 1 has a high photolysis property over an acetaldehyde by the light. Moreover, although the material of the example 1 of comparison had the high adsorption capacity to an acetaldehyde, it did not have the photolysis property by the light.

[0012] 5g (the Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make, ST-01) of example 4 anatase type titanium-dioxide powder was held in the coil made from a quartz with a bore [ of 5cm ], and a length of 100cm. After equipping this coil made from a quartz with RF plasma generator and exhausting the inside of a coil system to 0.1 torrs with a vacuum pump, the electromagnetic wave (13.56MHz) of 500W was irradiated at the anatase type titanium-dioxide powder in a coil, and plasma was generated. And H<sub>2</sub> gas (it is a part for 500ml/about a flow rate) was introduced so that the pressure in a system might become about 1 torr. It processed for 30 minutes, stirring the anatase type titanium-dioxide powder in a coil. In addition, the quartz-tube wall was heated at 400 degrees C by the resistance heating by the nichrome wire, and the temperature was maintained during the reaction. The peak which belongs the obtained anatase type titanium-dioxide powder to 2 p-electrons of titanium by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) (peak which belongs to 1 s-electron of the oxygen combined with an area of 458.8eV (Ti2p<sub>3/2</sub>) and 464.6eV (Ti2p<sub>1/2</sub>), and titanium (it asked for an area of 531.7eV (O1s).)) The obtained surface ratio (O1second/Ti2p) was 1.94. In addition, the surface ratio (O1second/Ti2p) of the anatase type titanium-dioxide powder which does not carry out plasma treatment was 2.00. Moreover, the surface ratio (O1second/Ti2p) measured like the above after leaving this sample in the one-week atmosphere was also 1.94. Furthermore, it was changeless also to the surface ratio one month after this sample (O1second/Ti2p). Moreover, as a result of giving the sample before the above-mentioned plasma treatment, and the sample after processing to an X diffraction examination, change was not looked at by the anatase type titanium dioxide in front of plasma treatment and in the back. The X diffraction pattern of the sample before plasma treatment (a) and the sample after processing (b) is shown in drawing 1. Moreover, the ESR spectrum of the sample before the above-mentioned plasma treatment and the sample after processing was measured. Measurement was performed by 77K among the vacuum (0.1Torr). The measurement conditions are as follows.

[Fundamental parameter]

Measurement temperature The 77K field 330mT\*\*25mT scan time 4-minute Mod. 0.1mT gain 5x10 power 0.1mW time constant 0.03-second light source High-pressure mercury lamp 500W filter L-42 [sample creation]

Vacuum deairing 1 hours or more [calculation of g value]

It is  $g = g_{Mn} \times H_{Mn} / (H_{Mn} + H)$  on the basis of a Mn<sup>2+</sup> marker ( $g_{Mn} = 1.981$ ).

The ESR spectrum of the sample before the variation plasma treatment of the magnetic field of a H<sub>Mn</sub>:Mn<sup>2+</sup> marker and the magnetic field from \*\*H:H<sub>Mn</sub> is shown in drawing 2. It is the ESR spectrum measured where optical irradiation is carried out through the filter (L-42) with which (a) cuts the ESR spectrum under dark and (b) cuts light (the high-pressure mercury lamp which is 500W is used) 420nm or less among drawing. The ESR spectrum of the sample after plasma treatment is shown in drawing 3. They are the ESR spectrum measured where optical irradiation is carried out through the filter (L-42) with which (a) cuts the ESR spectrum under dark and (b) cuts light (the high-pressure mercury lamp which is 500W is used) 420nm or less among drawing, and the ESR spectrum measured where optical irradiation is carried out without (c) minding a filter (L-42). The ESR spectrum shown in drawing 2 and drawing 3 is measured on the same conditions. If both are compared, the catalyst of this invention will have the signal specific to  $g = 2.003-4$  which is not seen in a start raw material, and, moreover, this signal will be amplified under the optical irradiation which cut light 420nm or less. As for the catalyst (anatase type titanium dioxide which carried out plasma treatment) of this invention, the signal was observed by the g values 2.003-4 to which intensity becomes strong by the light 420nm or more. Furthermore, the peak of this parenthesis was maintained, when it measured again, after leaving a sample in the one-week atmosphere. Moreover, the signal with which the catalyst of an example 4 belongs to Ti<sup>3+</sup> g value indicates a signal to be to 1.96 was not observed.

[0013] The example 2 (NO<sub>x</sub> oxidation activity measurement) of an examination

What applied to the glass plate (6x6cm) 0.2g of samples produced in the example 4 was installed in the Pyrex (registered trademark) glass reaction container (25mm in the bore of 160mm, thickness). Light was irradiated as the with a half-value width [ of 20nm ] homogeneous light by the irradiation equipment made from Japanese duty light at the light source using 300W xenon lamp. Simulation contaminated air (NO:1.0ppm) of 0% of humidity RH was continuously supplied to the above-mentioned reaction container by the 1.5l. rate of flow for /, and it acted as the monitor of the concentration change of NO in a reaction outlet. The concentration of NO was measured by the chemiluminescence method which used ozone. The elimination factor of NO<sub>x</sub> was calculated from the accumulation value of the monitor value of 24 hours. The result is shown in Table 2. The result of the sample (ST-01) used as a raw



material is also shown in Table 2 for comparison.

[0014]

[Table 2]

波長 (nm)	360	460	560
	NO除去率 (%)		
実施例 4	28.7	17.1	4.7
原料 (ST-01)	28.1	0.2	0

[0015] It turns out that the photocatalyst (sample of an example 4) which has the oxygen defect which is the anatase type titanium dioxide of this invention, and was stabilized from the result shown in the above-mentioned table 2 has the effect which carries out oxidization removal of the nitrogen oxide by the light to at least 560nm. Although not furthermore shown in Table 2, the photocatalyst (sample of an example 4) which has the oxygen defect which is the anatase type titanium dioxide of this invention, and was stabilized had the effect which carries out oxidization removal of the nitrogen oxide by the light to at least 600nm.

[0016] Example 3 of an examination (benzoic-acid reduction measurement examination) 0.02g of samples, the 0.1 mmol/l benzoic acid which were produced in the example 4 25ml was put into the reaction cell (40ml) made from Pyrex, and it stirred with the magnetic stirrer. The halogen lamp prepared so that it might be set to 70mW on the wavelength of 500nm with a voltage regulator was used for the light source. The distance of a halogen lamp and a reaction cell has been arranged so that it may be set to 10cm. Moreover, between them, ultraviolet rays were omitted using the sharp cut filter. A reaction is left for 24 hours, after carrying out an adsorption equilibrium, irradiated light for 48 hours and made it react after installation. The comparison reaction before and after a reaction measured the concentration of a benzoic acid with the absorbance [in / 228nm / by the visible ultraviolet optical-absorption spectrum]. In addition, it was made for light not to enter at the time of a reaction and measurement.

Consequently, the cracking severity of the benzoic acid of 48 hours after was 20.46%. In addition, disassembly of the benzoic acid under the above-mentioned conditions was not observed by the titanium oxide used as a raw material. [0017] 10g (ST[ by Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. ]- 01) of example 5 anatase type titanium-dioxide powder was held in the 400ml coil made from a quartz. After connecting this coil made from a quartz to a plasma generator and exhausting the inside of a system with a vacuum pump, the electromagnetic wave (2.45GHz) of 200W was irradiated at the anatase type titanium-dioxide powder in a coil, and plasma was generated by the Tesla coil. And H<sub>2</sub> gas (it is a part for 30ml/about a flow rate) was introduced so that the pressure in a system might become about 1 torr. It processed for 10 minutes, stirring the anatase type titanium-dioxide powder in a coil. In addition, the plasma treatment system took 40 minutes for a degree of vacuum to rise by 1 torr, where it did not introduce gas and exhaust air with a pump is also severed. The peak which belongs to the obtained anatase type titanium-dioxide powder to 2 p-electrons of titanium by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) (peak which belongs to 1 s-electron of the oxygen combined with an area of 458.8eV (Ti2p3/2) and 464.6eV (Ti2p1/2), and titanium (it asked for an area of 531.7eV (O1s).)) The obtained surface ratio (O1second/Ti2p) was 1.92. In addition, the surface ratio (O1second/Ti2p) of the anatase type titanium-dioxide powder which does not carry out plasma treatment was 2.00. Moreover, the surface ratio (O1second/Ti2p) measured like the above after leaving this sample in the one-week atmosphere was also 1.92. Furthermore, it was changeless also to the surface ratio one month after this sample (O1second/Ti2p). Moreover, as a result of giving the sample before the above-mentioned plasma treatment, and the sample after processing to an X diffraction examination, change was not looked at by the anatase type titanium dioxide in front of plasma treatment and in the back. Moreover, the ESR spectrum of the sample before the above-mentioned plasma treatment and the sample after processing was measured. Measurement is the same as that of an example 4. Consequently, as for the catalyst (anatase type titanium dioxide which carried out plasma treatment) of an example 5, the signal was observed by the g values 2.003-4 like the example 4. Furthermore, this peak was maintained, when it measured again, after leaving a sample in the one-week atmosphere. Moreover, the signal with which the catalyst of an example 5 belongs to Ti<sup>3+</sup> g value indicates a signal to be to 1.96 was not observed.

[0018] 4g (ST[ by Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. ]- 01) of example 6 anatase type titanium-dioxide powder was held in the 200ml coil made from a quartz. This coil made from a quartz was equipped with the heating-wire heater, and after exhausting the inside of a system until it became 0.1 torrs or less with the vacuum pump, the temperature up was carried out to every coil 400 degrees C with the heater. 400 degrees C was carried out after heating for 1 hour. In addition, during processing, exhaust air was continued with the vacuum pump and 0.1 torrs or less were maintained. Brown fine particles were obtained 1 hour after. The peak which belongs to the obtained anatase type titanium-dioxide powder to 2 p-electrons of titanium by X-ray photoelectron spectroscopy (peak which belongs to 1 s-electron of the oxygen combined with an area of 459.5eV (Ti2p3/2) and 465.4eV (Ti2p1/2), and titanium (it asked for an area of 530.0eV (O1s).)) The obtained surface ratio (O1second/Ti2p) was 1.92. In addition, the surface ratio (O1second/Ti2p) of the anatase type titanium-dioxide powder which does not carry out plasma treatment was 2.00. Moreover, the surface ratio (O1second/Ti2p) measured like the above after leaving this sample in the one-week atmosphere was also 1.92. Furthermore, it was changeless also to the surface ratio one month after this sample (O1second/Ti2p). Moreover, as a result of giving the sample before the above-mentioned plasma treatment, and the sample after processing to an X diffraction examination, change was not looked at by the anatase type titanium dioxide in front of plasma treatment and in the back.

[0019] The example 4 (NO<sub>x</sub> oxidization activity measurement) of an examination The NO<sub>x</sub> oxidization activity of the sample produced in the example 6 by the same conditions as the example 2 of an examination was measured. A result is shown in Table 3. the sample obtained in the example 4 -- comparing -- a little -- activity -- being low (in short wavelength field [ Especially ]) -- activity was seen to near 600nm

[0020]

[Table 3]

波長 (nm)	360	460	560
	NO除去率 (%)		
実施例 6	18.3	16.2	4.7
原料 (ST-01)	28.1	0.2	0

[0021] Example 5 of an examination (benzoic-acid reduction measurement examination)

The photolysis examination of a benzoic acid was performed on the same conditions as the example 3 of an examination using the sample produced in the example 6. Consequently, the cracking severity of the benzoic acid of 48 hours after was 15.42%. In addition, disassembly of the benzoic acid under the above-mentioned conditions was not observed by the titanium oxide used as a raw material.

[0022] 5g (the Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make, ST-01) of example 7 anatase type titanium-dioxide powder was held in the coil made from a quartz with a bore [ of 5cm ], and a length of 100cm. After equipping this coil made from a quartz with RF plasma generator and exhausting the inside of a coil system to 0.05 torrs with a vacuum pump, the electromagnetic wave (13.56MHz) of 500W was irradiated at the anatase type titanium-dioxide powder in a coil, and plasma was generated. And H<sub>2</sub> gas (it is a part for 500ml/about a flow rate) was introduced so that the pressure in a system might become about 1 torr. It processed for 30 minutes, stirring the anatase type titanium-dioxide powder in a coil. In addition, the quartz-tube wall was heated at 400 degrees C by the resistance heating by the nichrome wire, and the temperature was maintained during the reaction. The peak which belongs the obtained anatase type titanium-dioxide powder to 2 p-electrons of titanium by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) (peak which belongs to 1 s-electron of the oxygen combined with an area of 458.8eV (Ti2p<sub>3/2</sub>) and 464.6eV (Ti2p<sub>1/2</sub>), and titanium (it asked for an area of 531.7eV (O1s).)) The obtained surface ratio (O1second/Ti2p) was 1.51. In addition, the surface ratio (O1second/Ti2p) of the anatase type titanium-dioxide powder which does not carry out plasma treatment was 2.00. Moreover, the surface ratio (O1second/Ti2p) measured like the above after leaving this sample in the one-week atmosphere was also 1.51. Furthermore, it was changeless also to the surface ratio one month after this sample (O1second/Ti2p).

[0023] ZrO<sub>2</sub>2g made from plasma treatment KISHIDA chemistry of example 8 zirconia was held in the 280ml coil made from a quartz. After connecting this coil made from a quartz to a plasma generator and exhausting the inside of a system with a vacuum pump, the electromagnetic wave (2.45GHz) was irradiated to the zirconia powder in a coil 400W, and plasma was generated by the Tesla coil. And H<sub>2</sub> gas (it is a part for 30ml/about a flow rate) was introduced so that the pressure in a system might become about 1 torr. It processed for 30 minutes, stirring the zirconia powder in a coil. Consequently, the fine particles of thin gray were obtained. The peak which belongs the obtained zirconium-oxide sample to 3d electron of a zirconium by X-ray photoelectron spectroscopy (peak which belongs to 1 s-electron of the oxygen combined with an area of 182-183eV (Zr3d 5/2) and 184-185eV (Zr3d 3/2), and the zirconium (it asked for an area of 530eV (O1s).)) The obtained surface ratio (O1 second/Zr3d) was 1.98. In addition, the surface ratio (O1 second/Zr3d) of the zirconium-oxide powder which does not carry out plasma treatment was 2.01. Moreover, the surface ratio (O1 second/Zr3d) measured like the above after leaving this sample in the one-week atmosphere was also 1.98. Furthermore, it was changeless also to the surface ratio one month after this sample (O1 second/Zr3d).

[0024] The sample (0.2g) prepared in the example of examination 6 example 8 was installed in the glass bell jar type reactor (1.9l). The glass filter which omits ultraviolet rays 390nm or less was used for the light source, using a halogen lamp (Toshiba Lighting & Technology JDR100V 75 WN/S-EK) (main luminous intensity : 100,000 luxs). After fully exhausting the inside of a system, the acetaldehyde was poured in into the reaction container and it considered as the reactant gas of predetermined concentration (500 ppm). Optical irradiation was started after the acetaldehyde reached the adsorption equilibrium. The gas chromatography (FID) analyzed reactant gas. The acetaldehyde 120 minutes after an optical irradiation start is shown in Table 4. Moreover, also about the zirconia raw material which does not carry out plasma treatment as an example of comparison, the acetaldehyde 120 minutes after an optical irradiation start is measured, and a result is shown in Table 4.

[0025] The sample (0.2g) prepared in the example of examination 7 example 8 was installed in the glass bell jar type reactor (1.9l). The black lamp (Iwasaki Electric Co., Ltd. H110BL) was used for the light source (UV intensity : 1.8 mW/cm<sup>2</sup>). This lamp irradiates the ultraviolet rays of a UVa field. After fully exhausting the inside of a system, the acetaldehyde was poured in into the reaction container and it considered as the reactant gas of predetermined concentration (500 ppm). Optical irradiation was started after the acetaldehyde reached the adsorption equilibrium. The gas chromatography (FID) analyzed reactant gas. The acetaldehyde concentration 120 minutes after an optical irradiation start is shown in Table 4. Moreover, also about the zirconia raw material which does not carry out plasma treatment as an example of comparison, the acetaldehyde 120 minutes after an optical irradiation start is measured, and a result is shown in Table 4.

[0026]

[Table 4]

	ハロゲンランプ (390nm以下カット)	ブラックライト
実施例 8	268ppm	250ppm
比較例 2 (ジルコニア原料)	499ppm	498ppm

[0027] The result shown in the above-mentioned table 4 shows that the zirconia which carried out hydrogen plasma treatment by the manufacture method of this invention has a high photolysis property over an acetaldehyde, and functions as a light type photocatalyst by the light. moreover, the zirconia used as a raw material of the example 2 of comparison -- the light and ultraviolet radiation -- it had the photolysis property over an acetaldehyde by neither

[0028] the rutile type by plasma treatment TAYCA of example 9 rutile type TiO<sub>2</sub> -- TiO<sub>2</sub>(MT-500B)2g was held in the 280ml coil made from a quartz After connecting this coil made from a quartz to a plasma generator and exhausting the inside of a system with a vacuum pump, the electromagnetic wave (2.45GHz) of 400W was irradiated at the rutile-type-titanium-dioxide powder in a coil, and plasma was generated by the Tesla coil. And H<sub>2</sub> gas (it is a part for

30ml/about a flow rate) was introduced so that the pressure in a system might become about 1 torr. It processed for 30 minutes, stirring the rutile-type-titanium-dioxide powder in a coil. Consequently, the fine particles of the strong thin gray of blueness were obtained. As a result of giving the sample before the above-mentioned plasma treatment, and the sample after processing to an X diffraction examination, change was not looked at by the rutile titanium dioxide in front of plasma treatment and in the back. The peak which belongs to the obtained rutile-titanium-dioxide sample to 2 p-electrons of titanium by X-ray photoelectron spectroscopy (peak which belongs to 1 s-electron of the oxygen combined with an area of 458.6eV (Ti2p3/2) and 464.2eV (Ti2p1/2), and titanium (it asked for an area of 529.8eV (O1s).)) The obtained surface ratio (O1second/Ti2p) was 1.74. In addition, the surface ratio (O1second/Ti2p) of the rutile-titanium-dioxide powder which does not carry out plasma treatment was 2.01. Moreover, the surface ratio (O1second/Ti2p) measured like the above after leaving this sample in the one-week atmosphere was also 1.74. Furthermore, it was changeless also to the surface ratio one month after this sample (O1second/Ti2p). The sample (0.2g) prepared by the above-mentioned method was installed in the glass bell jar type reactor (1.9l.). The glass filter which omits ultraviolet rays 390nm or less was used for the light source, using a halogen lamp (Toshiba Lighting & Technology JDR110V 75 WN/S-EK) (main luminous intensity : 100,000 luxs). After fully exhausting the inside of a system, the acetaldehyde was poured in into the reaction container and it considered as the reactant gas of predetermined concentration (500 ppm). Optical irradiation was started after the acetaldehyde reached the adsorption equilibrium. The gas chromatography (FID) analyzed reactant gas. The acetaldehyde concentration 120 minutes after an optical irradiation start is shown in Table 5. Moreover, also about rutile type TiO2 which does not carry out plasma treatment as an example of comparison, the acetaldehyde 50 minutes after an optical irradiation start is measured, and a result is shown in Table 5.

[0029]

[Table 5]

	ハロゲンランプ (390nm以下カット)
実施例 9	264
比較例 3 (ルチル型酸化チタン原料)	302

[0030] The result shown in the above-mentioned table 5 shows the rutile type titanium dioxide which carried out hydrogen plasma treatment by the manufacture method of this invention having a high photolysis property over an acetaldehyde by the light, and functioning as a light type photocatalyst. Moreover, although the rutile type titanium dioxide used as a raw material of the example 3 of comparison showed the photolysis property of the acetaldehyde by the light, it was weak compared with the sample of an example 3.

[0031] Plasma treatment oxidization hafnium (HfO2, product made from Fluka, 99.8% of purity) 2g of an example 10 oxidization hafnium was held in the coil made from a quartz with a capacity of 200ml. After connecting this coil made from a quartz to a plasma generator and exhausting the inside of a system with a vacuum pump, the electromagnetic wave (2.45GHz) of 400W was irradiated at the oxidization hafnium powder in a coil, and plasma was generated by the Tesla coil. And H2 gas (mass-flow meter adjusts a flow rate to a part for 30ml/) was introduced so that the pressure in a system might become about 1 torr. It processed for 1 hour, stirring the oxidization hafnium powder in a pipe rotating a quartz coil. Consequently, the fine particles from which the front face became gray were obtained. It asked for the area of the peak (530eV (O1s)) which belongs to 1 s-electron of the oxygen which has combined the obtained oxidization hafnium sample with the area of the peak (16-17eV (Hf4f)) which belongs to 4 f electrons of a hafnium, and the hafnium by X-ray photoelectron spectroscopy. The obtained surface ratio (O1 second/Hf4f) was 2.15. In addition, the surface ratio (O1 second/Hf4f) of the oxidization hafnium powder which does not carry out plasma treatment was 2.20. Moreover, the surface ratio (O1 second/Hf4f) measured like the above after leaving this sample in the one-week atmosphere was also 2.15. Furthermore, it was changeless also to the surface ratio one month after this sample (O1 second/Hf4f). 0.4g of samples prepared by the above-mentioned method was distributed to the methanol, and it applied to the glass plate (6cmx6cm). This glass plate was installed in the glass bell jar type reactor (1.9l.). The glass filter which omits ultraviolet rays 420nm or less was used for the light source, using a halogen lamp (Toshiba Lighting & Technology JDR110V 75 WN/S-EK). After fully exhausting the inside of a system, the acetaldehyde was poured in into the reaction container and it considered as the reactant gas of predetermined concentration (500 ppm). Optical irradiation was started after the acetaldehyde reached the adsorption equilibrium. The gas chromatography (FID) analyzed reactant gas. The acetaldehyde concentration 90 minutes after an optical irradiation start was 420 ppm. In addition, although examined also about the sample which applied similarly 0.4g of unsettled oxidization hafnium powder, it is before and after optical irradiation, and was changeless to acetaldehyde concentration. This result shows that the oxidization hafnium which carried out hydrogen plasma treatment by the manufacture method of this invention has a photolysis property over an acetaldehyde, and functions as a light type photocatalyst by the light.

[0032] 2g (SrTiO2, the product made from Aldrich Chemical Company, a particle diameter 5 microns or less, 99% of purity) of plasma treatment strontium titanates of example 11 strontium titanate was held in the coil made from a quartz with a capacity of 200ml. After connecting this coil made from a quartz to a plasma generator and exhausting the inside of a system with a vacuum pump, the electromagnetic wave (2.45GHz) of 400W was irradiated at the strontium-titanate powder in a coil, and plasma was generated by the Tesla coil. And H2 gas (mass-flow meter adjusts a flow rate to a part for 30ml/) was introduced so that the pressure in a system might become about 1 torr. It processed for 1 hour, stirring the strontium-titanate powder in a pipe rotating a quartz coil. Consequently, the fine particles from which the front face became gray were obtained. 0.2g of samples prepared by the above was distributed to the methanol, and it applied to the glass plate (6cmx6cm). This glass plate was installed in the glass bell jar type reactor (1.9l.). The glass filter which omits ultraviolet rays 420nm or less was used for the light source, using a halogen lamp (Toshiba Lighting & Technology JDR110V75 WN/S-EK). After fully exhausting the inside of a system, the acetaldehyde was poured in into the reaction container and it considered as the reactant gas of predetermined concentration (500 ppm). Optical irradiation was started after the acetaldehyde reached the adsorption equilibrium. The gas chromatography (FID) analyzed reactant gas. The acetaldehyde concentration 60 minutes after an optical irradiation start was 450 ppm. In addition, although examined also about the sample which applied similarly 0.4g of unsettled strontium-titanate powder, it is before and after optical irradiation, and was changeless to acetaldehyde concentration. This result shows the strontium titanate which carried out hydrogen plasma treatment by the

manufacture method of this invention having a photolysis property over an acetaldehyde by the light, and functioning as a light type photocatalyst.

[0033] The catalyst (powder) of this invention created in the example 12 wet solar-battery example 1 was mixed with the polyethylene glycol and the acetone, and it applied to the transparent electrode (ITO). Baking processing was carried out at about 300 degrees C after the application for 1 hour. The obtained electrode was flooded with the methanol solution containing a commercial ruthenium complex (8RuL2(NCS) 2, L= 4, 4'-dicarboxy-2, 2'-screw pyridine). One drop of 0.1M potassium iodide solution was dropped at the obtained electrode. Besides, the laminating of the transparent electrode (ITO) was carried out as a counter electrode, the circumference was fixed by the resin, and the wet solar battery was obtained. The light of a halogen lamp (Toshiba Lighting & Technology JDR110V 75 WN/S-EK) was irradiated through the glass filter which cuts ultraviolet rays 420nm or less into this cell. Consequently, the photocurrent was observed. The wet solar battery was created about the catalyst (powder) of this invention created in the example 4 as well as the above. The light of a halogen lamp (Toshiba Lighting & Technology JDR110V 75 WN/S-EK) was irradiated through the glass filter which cuts ultraviolet rays 420nm or less into this cell. Consequently, the photocurrent was observed.

[0034] As an example 13 wet solar-battery counter electrode, the wet solar battery was obtained about each of the sample of examples 1 and 4 like the example 12 except having used the poly aniline thin film electrode instead of the transparent electrode (ITO). The light of a halogen lamp (Toshiba Lighting & Technology JDR110V 75 WN/S-EK) was irradiated through the glass filter which cuts ultraviolet rays 420nm or less into these cells. Consequently, the photocurrent was observed.

[0035] 0.3g of photocatalysts, the water (pH 7, 30ml), and the magnetic stirrer which were produced in the decomposition examination example 1 of the water by the example 14 light were installed in the reaction container, and it connected with the vacuum deairing line (500ml). The glass filter which omits ultraviolet rays 420nm or less was used for the light source using the xenon lamp (500W). Optical irradiation was started after fully exhausting the inside of a system. The hydrogen gas generated every 5 hours was extracted, and the gas chromatography (TCD) analyzed. The generation rate of hydrogen gas was 0.02micromol/h.

[0036] After distributing to the methanol 0.3g of photocatalysts produced in the reduced inspection example 1 of the carbon dioxide by the example 15 light and applying to a glass plate (6cmx6cm), the sample which heats for 1 hour and cannot carry out fine-particles desorption easily due to 300 degrees was produced. It connected with the vacuum deairing line (500ml), after installing the glass plate which applied the photocatalyst in a 1l. reaction container. After deaerating a system, the carbon-dioxide gas (500 ppm) which let the steam phase pass was poured in into the reaction container. The glass filter which omits ultraviolet rays 420nm or less was used for the light source using the xenon lamp (500W). The gas chromatography (TCD) was used for analysis of the gas which occurred. When infrared light was irradiated and the mixture of gas in a reaction container was analyzed for every irradiation time, it was observed by the reaction container visible and that the methanol is generating at 2micro mol [/h ] speed.

[0037] According to this invention, the photocatalyst which has light activity can be offered and matter, such as an acetaldehyde, NOx, and a benzoic acid, can be photodissociated by using this catalyst. Application in the various fields using light activity is still more possible for the material of this invention.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The X diffraction pattern of the sample before \*\* and plasma treatment and the sample after processing is shown.

[Drawing 2] The ESR spectrum of the sample before \*\* and plasma treatment (anatase type titanium dioxide) is shown.

[Drawing 3] \*\* and the ESR spectrum of the catalyst (sample after plasma treatment (anatase type titanium dioxide)) of this invention are shown.

---

[Translation done.]

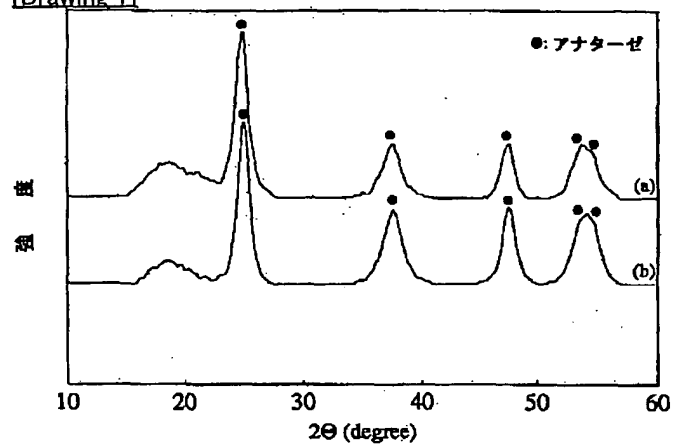
\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

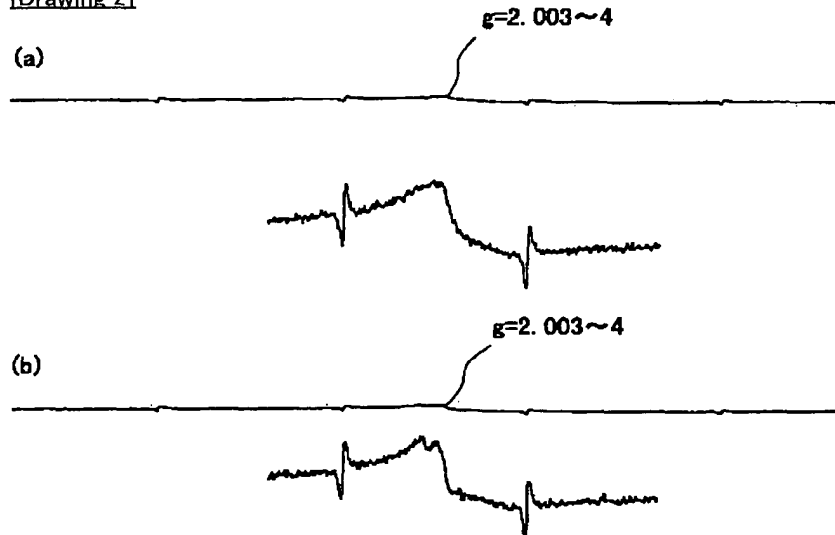
DRAWINGS

[Drawing 1]

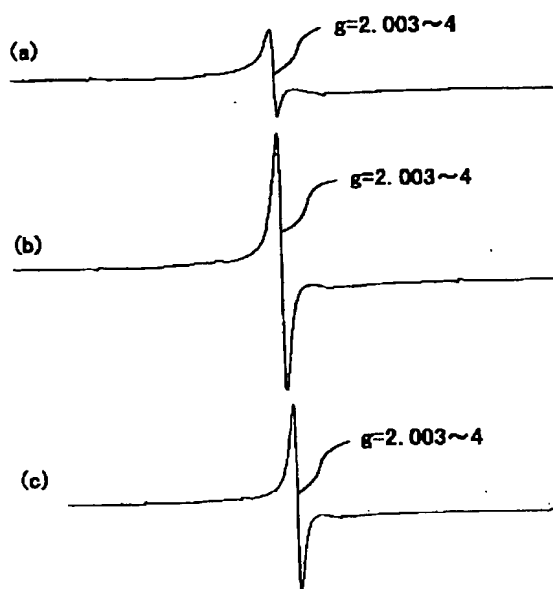


- (a) 出発原料  $\text{TiO}_2$  (ST-01)  
(b) 出発原料をラジオ波プラズマ処理したもの

[Drawing 2]



[Drawing 3]



---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-212457

(P2001-212457A)

(43) 公開日 平成13年8月7日(2001.8.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード*(参考)
B 0 1 J 21/06		B 0 1 J 21/06	A 4 C 0 8 0
A 6 1 L 9/00		A 6 1 L 9/00	C 4 D 0 4 8
9/18		9/18	4 G 0 4 7
B 0 1 D 53/86		B 0 1 J 35/02	Z A B J 4 G 0 5 9
53/94		37/02	3 0 1 M 4 G 0 6 9
審査請求 有 請求項の数31 O L (全 15 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-113147(P2000-113147)  
 (62) 分割の表示 特願2000-566017(P2000-566017)の  
 分割  
 (22) 出願日 平成11年8月13日(1999.8.13)  
 (31) 優先権主張番号 特願平10-235112  
 (32) 優先日 平成10年8月21日(1998.8.21)  
 (33) 優先権主張国 日本(J P)  
 (31) 優先権主張番号 特願平10-250250  
 (32) 優先日 平成10年9月4日(1998.9.4)  
 (33) 優先権主張国 日本(J P)  
 (31) 優先権主張番号 特願平10-287747  
 (32) 優先日 平成10年10月9日(1998.10.9)  
 (33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 597023905  
 有限会社環境デバイス研究所  
 埼玉県入間市小谷田3丁目7番4号  
 (72) 発明者 杉原 愼一  
 神奈川県横浜市青葉区梅が丘12-37  
 (74) 代理人 100092635  
 弁理士 塩澤 寿夫 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可視光型光触媒及びその製造方法

## (57) 【要約】

アナターゼ型二酸化チタン等の酸化物半導体であって安定した酸素欠陥を有する可視光照射下で活性を有する触媒。酸化物半導体を水素プラズマ処理または希ガス類元素プラズマ処理する方法であって、処理系内への大気の侵入が実質的にない状態で上記処理を行う可視光型光触媒の製造方法。上記の触媒を基材表面に設けた物品。少なくとも可視光線を含む光を照射した上記の触媒に被分解物を接触させる物質の分解方法。可視光線も利用可能な新たな光触媒及びこの光触媒を利用して有機物や細菌を含む種々の物質を光分解して除去する方法が提供される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 安定した酸素欠陥を有する二酸化チタン酸化物であって、真空中、77 K、暗黒下で測定されたESRにおいて、 $g$ 値が2.003～4であるシグナルが観測され、かつこの $g$ 値が2.003～4であるシグナルは真空中、77 Kにおいて少なくとも420 nm～600 nm範囲の波長の光を照射下で測定した場合、上記暗黒下で測定された場合よりシグナルの強度が大きいことを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒。

【請求項2】 二酸化チタンがアナターゼ型またはルチル型である請求項1に記載の触媒。

【請求項3】 二酸化チタンがアナターゼ型酸化チタン粉体であり、一次粒子径が10 nm以下である請求項1に記載の触媒。

【請求項4】 二酸化チタンがX線回折(XRD)により得られる回折パターン中にアナターゼ型二酸化チタン以外のパターンを実質的に有さない請求項1～3のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項5】 少なくとも400～600 nmの可視光照射下でNO<sub>x</sub>酸化活性を有する請求項1～4のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項6】 X線光電子分光法により得られるチタンの2p電子に帰属されるピークの面積に対する、チタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピークの面積の比(O1s/Ti2p)が1.99以下である請求項1～5のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項7】 面積比(O1s/Ti2p)が1.5～1.95の範囲である請求項6に記載の触媒。

【請求項8】 面積比(O1s/Ti2p)が1週間以上実質的に一定している請求項6または7に記載の触媒。

【請求項9】 真空中、77 K、暗黒下で測定されたESRにおいて、 $g$ 値が1.96を示すTi<sup>3+</sup>に帰属されるシグナルが実質的に観測されない、請求項1～80のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項10】 二酸化チタンを水素プラズマ処理する方法であって、処理系内への大気への侵入が実質的にない状態で上記処理を行うことを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒の製造方法。

【請求項11】 二酸化チタンを希ガス類元素プラズマ処理する方法であって、処理系内への大気への侵入が実質的にない状態で上記処理を行うことを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒の製造方法。

【請求項12】 処理系内への大気への侵入が実質的にない状態が、密閉された系の真空度が1 Torr変化するのに少なくとも10分を要する状態である請求項10または11に記載の製造方法。

【請求項13】 二酸化チタンの表面の少なくとも一部に、希ガス類元素イオンをイオン注入することを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒の製造方法。

【請求項14】 二酸化チタンを真空中、加熱することを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒の製造方法。

【請求項15】 二酸化チタンがゼ型二酸化チタンである請求項10～14のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項16】 アナターゼ型二酸化チタンを1 Torr以下の真空中、400℃以上に加熱することを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒の製造方法。

【請求項17】 請求項10～16のいずれか1項に記載の方法で製造された可視光照射下で活性を有する触媒。

【請求項18】 可視光照射下での活性が、酸化活性または還元活性である請求項1～9及び17のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項19】 可視光照射下での活性が、無機物又は有機物の分解活性であるか、殺菌活性である請求項1～9及び17のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項20】 粒子状、薄膜状または板状である請求項1～9及び17～19のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項21】 請求項1～9及び17～20のいずれか1項に記載の触媒を基材表面に設けたことを特徴とする物品。

【請求項22】 基材が建築物の外壁面、屋根外面屋上面、窓ガラス外面若しくは窓ガラス内面、部屋の壁面、床面若しくは天井面、ブラインド、カーテン、道路の防護壁、トンネルの内壁、照明灯の外表面若しくは反射面、車両の内装面、ミラー面、窓ガラス外面若しくは窓ガラス内面である請求項21に記載の物品。

【請求項23】 請求項1～9及び17～20のいずれか1項に記載の触媒または請求項21または22に記載の物品に、可視光を含む光照射下で、被分解物を含有する媒体を接触させて、前記被分解物を分解させる、物質の光分解方法。

【請求項24】 被分解物が、無機化合物、有機化合物、微生物菌体及び腫瘍細胞からなる群から選ばれる少なくとも1種の物質である請求項23に記載の方法。

【請求項25】 媒体が水又は空気である請求項23または24に記載の方法。

【請求項26】 可視光を含む光が太陽光線または人工光線である請求項23～25のいずれか1項に記載の方法。

【請求項27】 人工光線が蛍光灯、白熱灯及び／又はハロゲンランプからの光線である請求項26に記載の方法。

【請求項28】 請求項1～9及び17～20のいずれか1項に記載の触媒を基材表面に設けた光触媒ユニットと、前記光触媒に可視光を含む光を照射するための光源とからなる、光分解装置。

【請求項29】 可視光を含む光を照射するための光源

が、蛍光灯、白熱灯及び／又はハロゲンランプである請求項28に記載の装置。

【請求項30】 請求項1～9及び17～20のいずれか1項に記載の触媒からなる材料を用いる太陽電池用電極。

【請求項31】 請求項1～9及び17～20のいずれか1項に記載の触媒からなる材料を用いる水の光分解用電極。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】技術分野

本発明は、可視光活性を有する光触媒、この光触媒の製造方法、この触媒を用いた可視光線を含む光を用いる光分解方法及びこの光触媒を用いた装置に関する。

##### 【0002】背景技術

光触媒を用いて脱臭や殺菌を行うことは種々検討され、実用化されているものもある。例えば、WO94/11092号には室内照明下における光触媒による空気処理方法が開示されている。また特開平7-102678号には、光触媒を用いた院内感染の防止方法が開示されている。いずれの場合も、二酸化チタン等の酸化物半導体を光触媒として用いるものであり、励起光として400nm以下の紫外線が必要である。ところが、励起光源となる太陽光や人工光には、紫外線以外に可視光線も含まれている。しかし、上記二酸化チタン等の酸化物半導体からなる光触媒では、可視光線は利用されておらず、エネルギー変換効率という観点からは、非常に非効率的であった。二酸化チタンにクロム等の金属イオンをイオン注入法により注入することにより可視光領域でも光触媒活性が得られることは知られているが、方法が大がかりであり、実用化にはほど遠い。ところで、二酸化チタンにプラズマCVD法によりTiCコーティングをすることで、紫外線による触媒活性を向上させることができることが報告されている(特開平9-87857号公報)。しかし、TiCコーティングによって可視光線による光触媒活性が得られるとは記載されていない。そこで本発明の第1の目的は、可視光線も利用可能な新たな光触媒を提供することにある。さらに本発明の第2の目的は、上記新たな光触媒の製造方法を提供することにある。さらに本発明の第3の目的は、上記新たな光触媒を利用して有機物や細菌を含む種々の物質を光分解して除去する方法を提供することにある。さらに本発明の第4の目的は、上記新たな光触媒を用いた装置を提供することにある。

##### 【0003】発明の要約

本発明は、安定した酸素欠陥を有する酸化物半導体であることを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒に関する。酸化物半導体としては、二酸化チタンを初めとして、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン-酸化ジルコニウム複合酸化物及び酸化珪素-酸化チタン複合酸化物等を挙げることができる。上記触媒としては、例えば、アナターゼ型二

酸化チタンであって安定した酸素欠陥を有することを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒を挙げることができる。さらに本発明は、酸化物半導体を水素プラズマ処理または希ガス類元素プラズマ処理する方法であって、処理系内への大気への侵入が実質的にない状態で上記処理を行うことを特徴とする可視光型光触媒の製造方法に関する。加えて、本発明は、酸化物半導体の表面の少なくとも一部に、希ガス類元素イオンをイオン注入することを特徴とする可視光型光触媒の製造方法に関する。さらに本発明は、酸化物半導体を真空中、加熱することを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒の製造方法に関する。特に、上記酸化物半導体はアナターゼ型二酸化チタンであることができる。さらに本発明は、上記本発明の製造方法で製造された可視光照射下で活性を有する触媒に関し、処理される酸化物半導体としては、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン-酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化珪素-酸化チタン複合酸化物を挙げることができる。また、本発明は、上記本発明の触媒を基材表面に設けたことを特徴とする物品に関する。さらに本発明は、上記本発明の触媒または上記本発明の物品に、可視光を含む光照射下で、被分解物を含有する媒体を接触させて、前記被分解物を分解させる、物質の光分解方法に関する。さらに本発明は、上記本発明の触媒を基材表面に設けた光触媒ユニットと、前記光触媒に可視光を含む光を照射するための光源とからなる光分解装置に関する。加えて、本発明は、太陽電池用電極及び水の光分解用電極に関する。

##### 【0004】

##### 【0005】発明を実施するための形態

本発明の触媒は、安定した酸素欠陥を有する酸化物半導体であることを特徴とする。さらに本発明の触媒は、可視光照射下で活性を有する触媒である。上記酸化物半導体としては、例えば、二酸化チタン、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン-酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化珪素-酸化チタン複合酸化物等を挙げることができるが、これらに限定されない。酸化物半導体は、ルチル型二酸化チタンまたはアナターゼ型二酸化チタンであることができ、特に、酸化物半導体は、アナターゼ型二酸化チタンであることが、実用性が高いという観点から好ましい。以下、代表的な酸化物半導体であるアナターゼ型二酸化チタンの場合について説明する。本発明の1つの態様である触媒は、可視光照射下で活性を有する触媒アナターゼ型二酸化チタンであって安定した酸素欠陥を有することを特徴とする。また、本発明の触媒は、X線回折(XRD)により得られる回折パターン中にアナターゼ型二酸化チタン以外のパターンを実質的に有さない二酸化チタンからなるものであることができる。本発明の触媒であるアナターゼ型二酸化チタンの酸素欠陥の程度は、X線光電

子分光法により得られるチタンの2p電子に帰属されるピークの面積に対する、チタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピークの面積の比( $O1s/Ti2p$ )により特定でき、例えば1.99以下である。より好ましい面積比( $O1s/Ti2p$ )は、1.5~1.95の範囲である。また、酸化物半導体の酸素欠陥の安定性は、本発明の触媒が、例えば、酸素欠陥を有するアナターゼ型二酸化チタンである場合、大気中に放置しても、例えば、上記面積比( $O1s/Ti2p$ )が1週間以上実質的に一定していることを意味する。二酸化チタンを水素ガスにより還元すると、酸素欠陥が生じることは知られているが、水素ガス還元により得られる酸素欠陥は極めて不安定で、空気中では、短時間に消失する。一方、本発明の触媒が有する酸素欠陥は極めて安定であり、実験結果によれば、大気中に放置しても少なくとも半年は安定である。また、本発明の触媒を光触媒反応に使用しても、上記酸素欠陥が短期間に消失することなく、触媒として安定的に使用することができる。二酸化チタンのバンドギャップは、アナターゼ型が3.2eV、ルチル型が3.0eVであり、いずれも紫外線によってのみ活性化されるが、本発明の触媒は、二酸化チタンの持つ紫外線下における光活性に加えて可視光のみによっても光活性化される。本発明の触媒の可視光による光活性化の程度は、酸素欠陥量等により変化するが、アナターゼ型二酸化チタンの場合、例えば、400nm以上の光をカットしたブラックライト光照射下における活性を100とした場合、420nm以下の光をカットしたハロゲンランプ光照射下における活性は、少なくとも5はあり、通常20以上である。さらに、本発明の触媒の可視光照射下での活性は、アナターゼ型二酸化チタンが本来有する酸化活性または還元活性である。また、本発明の触媒の可視光照射下での活性とは、少なくとも400~600nmの可視光照射下でNOx酸化活性を有することを意味する。従来のアナターゼ型酸化チタンは、上記バンドギャップを有するため、400nm付近の可視光線に対しては、ある程度の活性を有する。しかし、500nmを超える600nm付近までの波長域の可視光線に対して光触媒活性を示す触媒はこれまでに知られていない。例えば、水素プラズマ処理方法または希ガス類元素プラズマ処理方法で得られる本発明の触媒は、波長360nmの光を照射した時に得られるNOx酸化活性(NO除去活性)を100とすると、波長460nmの光を照射した時に得られるNOx酸化活性(NO除去活性)は、少なくとも30であり、好ましくは50以上であり、最も好ましくは60以上である。また、波長560nmの光を照射した時に得られるNOx酸化活性(NO除去活性)は、少なくとも5であり、好ましくは10以上であり、最も好ましくは15以上である。光触媒の活性が高いと言われている石原産業(株)製のアナターゼ型酸化チタンにおいては、波長360nmの

光を照射した時に得られるNOx酸化活性(NO除去活性)を100とすると、波長460nmの光を照射した時に得られるNOx酸化活性(NO除去活性)はほぼ0であり、波長560nmの光については全く活性を示さない。尚、上記NOx酸化活性(NO除去活性)の測定には、光源として300Wキセノンランプを用い、日本分光製照射装置により半値幅20nmの単色光を用いた。例えば、波長360nm、460nm及び560nmの光は、いずれも半値幅20nmの単色光である。このような、600nm付近までの波長域の可視光線に対して光触媒活性を示す触媒は、例えば、安定な酸素欠陥を有する酸化チタンであって、真空中、77K、暗黒下で測定されたESRにおいて、g値が2.003~4であるシグナルが観測され、かつこのg値が2.003~4であるシグナルは真空中、77Kにおいて少なくとも420nm~600nm範囲の波長の光を照射下で測定した場合、上記暗黒下で測定された場合よりシグナルの強度が大きいものであることが出来る。上記条件下におけるESRにおいて測定される、g値が2.003~4であるシグナルは、酸化チタンの酸素欠陥に帰属されるシグナルであることは、これまでも知られている。しかるに、上記シグナルが、420nm~600nm範囲の波長の光を照射下で測定した場合、上記暗黒下で測定された場合より強度が大きくなる場合に、可視光活性の優れた光触媒となることはこれまでに知られていない。真空中、77K、暗黒下で測定されたg値が2.003~4であるESRシグナルの強度I0と真空中、77Kにおいて少なくとも420nm~600nm範囲の波長の光を照射下で測定したg値が2.003~4であるESRシグナルの強度ILとの比率(IL/I0)は、1を超えることが好ましく、より好ましくは、比率(IL/I0)は1.3以上であり、さらに好ましくは1.5以上である。さらに、上記に加えて、真空中、77K、暗黒下で測定されたESRにおいて、g値が1.96を示す $Ti^{3+}$ に帰属されるシグナルが実質的に観測されない物であることが、可視光活性に優れた光触媒であるという観点からは好ましい。酸化物半導体が二酸化チタン以外の酸化物半導体である場合も同様であり、紫外線下における光活性に加えて可視光のみによっても光活性化され、可視光による光活性化の程度は、酸素欠陥量等により変化する。本発明の触媒の可視光照射下での活性は、酸化物半導体が本来有する酸化活性または還元活性である。さらに本発明の触媒の可視光照射下での活性は、無機物又は有機物の分解活性であるか、殺菌活性である。さらに、本発明の触媒の形状には、制限はなく、例えば、粒子状、薄膜状または板状であることができる。但し、これらに限定されない。また、粒子状酸化物半導体(触媒)は、活性を高める目的で、微細化したものであっても、また、ハンドリングを容易にする目的で造粒したものであってもよい。また、薄膜状または板状の酸化物半導体(触

媒)の表面は、活性を高める目的で粗面化したものであってもよい。また、上記二酸化チタンは、本発明の可視光活性を妨げない程度の他の成分を添加したものであってもよい。本発明の触媒は、例えば、酸化物半導体を水素プラズマ処理または希ガス類元素プラズマ処理する方法であって、処理系内への大気の侵入が実質的にない状態で上記処理を行うことを特徴とする方法より得ることができる。上記酸化物半導体は、例えば、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン-酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化珪素-酸化チタン複合酸化物であることができる。また、原料として使用するアナターゼ型二酸化チタンは、湿式法、例えば、硫酸法で製造した二酸化チタン及び乾式法で製造した二酸化チタンであることができる。水素プラズマ処理は、電磁波、例えば、マイクロ波やラジオ波を照射した減圧状態においた酸化物半導体に、水素ガスを導入することで水素プラズマを発生させ、このプラズマに酸化物半導体を所定時間暴露することで行うことができる。また、希ガス類元素プラズマ処理は、電磁波、例えば、マイクロ波やラジオ波を照射した減圧状態においた酸化物半導体に、希ガス類元素ガスを導入することで希ガス類元素プラズマを発生させ、このプラズマに酸化物半導体を所定時間暴露することで行うことができる。希ガス類元素としては、例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドンを挙げることができるが、入手が容易であるという観点からはヘリウム、ネオン、アルゴン等であることが好ましい。上記減圧状態は、例えば10トール以下であることができ、2トール以下であることもできる。電磁波の出力は、処理する酸化物半導体の量やプラズマの発生状態を考慮して適宜決定できる。水素ガスあるいは希ガス類元素ガスの導入量は、減圧状態やプラズマの発生状態を考慮して適宜決定できる。また、酸化物半導体の水素プラズマまたは希ガス類元素プラズマへの暴露時間は、酸化物半導体に導入される酸素欠陥量を考慮して適宜決定する。本発明の製造方法は、プラズマ処理系内への大気の侵入が実質的にない状態で行うことを特徴とし、プラズマ処理系内への大気の侵入が実質的にない状態とは、密閉された系の真空度が1トール変化するのに少なくとも10分を要する状態を意味する。大気の侵入が少ない程、酸化物半導体への酸素欠陥の導入は容易になる。また、上記水素プラズマは、所望により、水素以外のガスを含むこともでき、そのようなガスとしては、例えば、メタンや希ガス類元素を挙げることができる。本発明の製造方法では、水素プラズマまたは希ガス類元素プラズマを用いれば、酸化物半導体へ酸素欠陥を導入することができ、例えば、水素プラズマに対するメタンや希ガス類元素の共存は酸素欠陥の導入に必須ではない。また、希ガス類元素プラズマについても同様であり、希ガス類元素プラズマに、所望により、希ガス類元

素以外のガスを含むこともでき、そのようなガスとしては、例えば、メタンや水素を挙げることができる。但し、希ガス類元素プラズマに対するメタンや水素の共存は酸素欠陥の導入に必須ではない。本発明の触媒は、酸化物半導体の表面の少なくとも一部に、希ガス類元素イオンをイオン注入する方法によっても製造することができる。イオン注入法は、半導体産業で使用されている方法及び装置を用いて行うことができる。尚、イオン注入の条件は、注入すべき希ガス類元素イオンの量及び酸化物半導体の種類等により適宜決定できる。尚、希ガス類元素としては、例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドンを挙げることができるが、入手が容易であるという観点からはヘリウム、ネオン、アルゴン等であることが好ましい。また、本発明の触媒の製造は、粉体のみならず、適当なバインダーを用いて基板に固定した酸化チタン等を対象とすることもできる。さらに、本発明の触媒は、酸化物半導体を真空下、加熱する方法によっても製造することができる。例えば、二酸化チタンを高真空下で、加熱処理すること、または高真空下で、加熱水素還元することにより、酸素欠陥が形成され、可視光吸収を起こすことは知られている。しかるに、これら酸素欠陥を有する二酸化チタンが可視光照射下で活性を有する触媒であることは知られていない。上記製法は、例えば、アナターゼ型二酸化チタンを1トール以下の真空下、400℃以上に加熱する方法であることができる。処理時間は、真空度及び温度により適宜決定できるが、1トールの真空下、400℃での処理では30分～1時間であることができる。前述のようにアナターゼ型二酸化チタンを水素プラズマや希ガス類元素プラズマ処理したものあるいはイオン注入したものは、安定した酸素欠陥を有し、可視光照射下で活性を有する触媒となるが、ルチル型二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、チタン酸ストロンチウム等も、実施例に示すように、水素プラズマや希ガス類元素プラズマ処理あるいはイオン注入することで、可視光照射下で活性を有する触媒となる。但し、可視光照射下での活性の強弱及び活性の波長依存性は、酸化物半導体の種類や処理の方法等により異なる。酸化ジルコニウムは、半導体ではあるがバンドギャップが大きく、実用レベルの光触媒として機能はないと考えられていた。ところが、本発明の製造方法により水素プラズマや希ガス類元素プラズマ処理あるいはイオン注入すると、可視光照射下で活性を有する触媒となることが判明した。水素プラズマや希ガス類元素プラズマ処理あるいはイオン注入した酸化ジルコニウムは、ESCAによる表面分析の結果、微量の炭化ジルコニウムと酸素欠陥の生成が認められた。ルチル型二酸化チタンは、紫外光照射下では光触媒としての機能はあるが、アナターゼ型に活性が比べて劣るために光触媒として使用された実績はない。しかし、本発明の製造方法により水素プラズマや希ガス類元素プラ

ズマあるいはイオン注入処理すると、可視光照射下でも活性を有する触媒となることが判明した。酸化ハフニウムやチタン酸ストロンチウムも、従来は可視光照射下での活性は知られていないが、本発明の安定な酸素欠陥を有する触媒では、可視光照射下での活性が確認された。本発明は、上記本発明の触媒、または本発明の製造方法により製造された触媒を基材表面に設けたことを特徴とする物品に関する。基材としては、例えば、建築物の外壁面、屋根外面屋上面、窓ガラス外面若しくは窓ガラス内面、部屋の壁面、床面若しくは天井面、ブラインド、カーテン、道路の防護壁、トンネルの内壁、照明灯の外表面若しくは反射面、車両の内装面、ミラー面、窓ガラス外面若しくは窓ガラス内面であることができる。基材への触媒の付設は、例えば、本発明の触媒、または本発明の製造方法により製造された触媒の粒子を含む塗料をコーティングあるいはスプレーすることにより行うことができる。また、二酸化チタン等の酸化物半導体層を表面に有する基材を上記本発明の製造方法により水素プラズマ処理することで、酸化物半導体層表面を本発明の触媒とすることで、本発明の物品を得ることもできる。さらに本発明の物質の光分解方法は、上記本発明の触媒、本発明の製造方法により製造された触媒または本発明の物品に、可視光を含む光照射下で、被分解物を含有する媒体を接触させて、前記被分解物を分解させることを特徴とする。被分解物は、無機化合物、有機化合物、微生物菌体及び腫瘍細胞からなる群から選ばれる少なくとも1種の物質であることができる。また、媒体は、例えば、水や空気であることができる。より具体的には、悪臭や有害物質（例えば、窒素酸化物やホルマリン）等を含有する空気、有機物（例えば、原油や石油製品を含む汚水や海水）等である。さらに、可視光を含む光は、太陽光線または人工光線であることができる。人工光線源は、可視光を含む光を供給できるものであればよく、例えば、蛍光灯、白熱灯、ハロゲンランプからの光線であることができる。さらに本発明の光分解装置は、上記本発明の触媒または本発明の製造方法により製造された触媒を基材表面に設けた光触媒ユニットと、前記光触媒に可視光を含む光を照射するための光源とからなる。光触媒ユニットは、例えば、空気清浄機用のフィルターであることができる。また、可視光を含む光を照射するための光源は、例えば、蛍光灯、白熱灯またはハロゲンランプであることができる。本発明の方法または装置を用いることで、少なくとも可視光線を含む光を照射した本発明の光触媒または光触媒ユニット（物品）に被分解物を含む空気を接触させることで、空気が悪臭の原因物質を含む空気である場合、触媒との接触により空気中に含まれる悪臭の原因物質を分解し、悪臭を低減または除去することができる。また、空気が細菌を含む空気である場合、触媒との接触により空気中に含まれる細菌の少なくとも一部を死滅させることができる。空気が悪臭及び

細菌を含む場合には、上記作用が並行して得られることは勿論である。本発明の方法または装置を用いることで、少なくとも可視光線を含む光を照射した本発明の光触媒または光触媒ユニット（物品）に被分解物を含む水を接触させることで、水が有機物を含有する場合、触媒との接触により、水中の有機物を分解することができる。水が細菌を含有する場合、触媒との接触により、水中の細菌を死滅させることができる。水が有機物及び細菌を含む場合には、上記作用が並行して得られることは勿論である。さらに本発明の太陽電池用電極及び水の光分解用電極は、アナターゼ型二酸化チタン等の酸化物半導体であって安定した酸素欠陥を有する材料からなるものであり、材料の内容や製造方法は上記のとおりである。また、本発明の太陽電池用電極及び水の光分解用電極は、本発明の製造方法により処理された酸化物半導体の触媒からなるものである。太陽電池用電極として用いる場合、本電極の特性を考慮しつつ、公知のシステムを用いて、太陽電池を構築することができる。また、水の光分解用電極として使用する場合は、公知の方法、装置を用いて水の光分解を行うことができる。

#### 【0006】実施例

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

##### 実施例1

アナターゼ型二酸化チタン粉末（60メッシュ以下）10gを200mlの石英製反応管に収容した。この石英製反応管をプラズマ発生装置に接続し、系内を真空ポンプで排気した後、400Wの電磁波（2.45GHz）を反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末に照射し、テスラーコイルによってプラズマを発生させた。そして、H<sub>2</sub>ガス（流量を30ml/分）を系内の圧力が約1トルとなるように導入した。反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末を攪拌しながら30分間処理した。なお、プラズマ処理系は、ガスを導入せず、かつポンプでの排気も断絶した状態で真空度が1トル上昇するのに40分を要した。得られたアナターゼ型二酸化チタン粉末をX線光電子分光法（XPS）により、チタンの2p電子に帰属されるピーク（458.8eV（Ti 2p<sub>3/2</sub>）及び464.6eV（Ti 2p<sub>1/2</sub>）の面積とチタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピーク（531.7eV（O 1s）の面積とを求めた。得られた面積比（O 1s/Ti 2p）は、1.91であった。尚、プラズマ処理しないアナターゼ型二酸化チタン粉末の面積比（O 1s/Ti 2p）は、2.00であった。また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比（O 1s/Ti 2p）も、1.91であった。さらに、この試料の1ヵ月後の面積比（O 1s/Ti 2p）にも変化はなかった。また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料をX線回折試験に付した結果、プラズマ処理の前及び後で、アナターゼ型二酸化チタンに変化は見られなかった。

## 【0007】実施例2

アナターゼ型二酸化チタン粉末（60メッシュ以下）10gを200mlの石英製反応管に収容した。この石英製反応管をプラズマ発生装置に接続し、系内を真空ポンプで排気した後、400Wの電磁波（2.45GHz）を反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末に照射し、テスラーコイルによってプラズマを発生させた。そして、アルゴンガス（流量を10ml/分）を系内の圧力が約1トールとなるように導入した。反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末を攪拌しながら120分間処理した。なお、プラズマ処理系は、ガスを導入せず、かつポンプでの排気も断絶した状態で真空度が1トール上昇するのに40分を要した。得られたアナターゼ型二酸化チタン粉末をX線光電子分光法により、チタンの2p電子に帰属されるピーク（459.5eV（Ti2p<sub>3/2</sub>）及び465.4eV（Ti2p<sub>1/2</sub>）の面積とチタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピーク（530.0eV（O1s）の面積とを求めた。得られた面積比（O1s/Ti2p）は、1.89であった。尚、プラズマ処理しないアナターゼ型二酸化チタン粉末の面積比（O1s/Ti2p）は、2.00であった。また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比（O1s/Ti2p）も、1.89であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比（O1s/Ti2p）にも変化はなかった。また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料をX線回折試験に付した結果、プラズマ処理の前及び後で、アナターゼ型二酸化チタンに変化は見られなかった。

## 【0008】実施例3

酸化物半導体であるアナターゼ型二酸化チタンの表面に希ガス類元素イオンを注入する方法による本発明の触媒の製造方法について説明する。

機器：中電流イオン注入装置 日本真空技術（株）製ULVAC IKX-7000

方法：アルゴンガスを導入、電子ビームを照射、イオン化した後質量分析にかけアルゴンイオンを分離、取り出す。その後 加速器（直流電圧100kV）により加速しターゲットにアルゴンイオンを注入した。

ターゲット：ST-01 0.2gを直径6cmのガラス板（0.2mm程度の厚みで、ガラス上にサブミクロンオーダーの炭素膜がコーティングされている。イオン注入法に必要な導電性確保のため）に塗布したもの。注入されたアルゴンイオン数 $5 \times 10^{16}$ 個/平方センチメートル

得られたアナターゼ型二酸化チタン試料をX線光電子分光法により、チタンの2p電子に帰属されるピーク（458.6eV（Ti2p<sub>3/2</sub>）及び464.3eV（Ti2p<sub>1/2</sub>）の面積とチタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピーク（529.7eV（O1s）の面積とを求めた。得られた面積比（O1s/Ti2p）は、1.76であった。尚、プラズマ処理しないアナターゼ型二酸化チタン粉末の面積比（O1s/Ti2p）は、2.00であった。また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比（O1s/Ti2p）も、1.76であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比（O1s/Ti2p）にも変化はなかった。

## 【0009】試験例1（アセトアルデヒドの可視光による分解試験）

実施例1～2で作製した試料0.2gをガラスプレート（6×6cm）に塗布したもの、あるいは実施例3で作成した試料（プレート状）をガラス製ベルジャー型反応装置（1.9リットル）内に設置した。光源にはハロゲンランプ（東芝ライテックJDR110V 75WN/S-EK）を用い、かつ420nm以下の紫外線をカットするガラスフィルターを用いた（中心光度：10ワルクス）。系内を十分に排気した後、アセトアルデヒドを反応器内に注入して、所定濃度（1000ppm）の反応ガスとした。アセトアルデヒドが吸着平衡に達した後、所定時間光照射を行った。反応ガスは、ガスクロマトグラフィー（FID）で分析した。光照射後のアセトアルデヒド濃度減少量を以下の表に示す。比較のため、プラズマ処理しない試料についても同様の試験を行い結果を比較例1として表1に示す。

## 【0010】

## 【表1】

	ハロゲンランプ (420nm以下カット)	光照射時間 (分)
実施例1	400ppm	120分
実施例2	330ppm	90分
実施例3	520ppm	60分
比較例1	0ppm	120分

【0011】上記表1に示す結果から、本発明のアナターゼ型二酸化チタンであって安定した酸素欠陥を有する光触媒は、可視光によってアセトアルデヒドに対する高

い光分解特性を有することが分かる。また、比較例1の材料は、アセトアルデヒドに対する高い吸着能を有するが、可視光による光分解特性は有さなかった。

## 【0012】実施例4

アナターゼ型二酸化チタン粉末（石原産業（株）製、S T-01）5gを内径5cm、長さ100cmの石英製反応管に収容した。この石英製反応管にRFプラズマ発生装置を装着し、反応管系内を真空ポンプで0.1トルまで排気した後、500Wの電磁波（13.56MHz）を反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末に照射し、プラズマを発生させた。そして、 $H_2$ ガス（流量を500ml/分）を系内の圧力が約1トルとなるように導入した。反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末を攪拌しながら30分間処理した。尚、ニクロム線による抵抗加熱により石英管壁を400℃に加熱し、その温度を反応期間中維持した。得られたアナターゼ型二酸化チタン粉末をX線光電子分光法（XPS）により、チタンの2p電子に帰属されるピーク（458.8eV（ $Ti2p3/2$ ）及び464.6eV（ $Ti2p1/2$ ）の面積とチタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピーク（531.7eV（O1s））の面積とを求めた。得られた面積比（O1s/ $Ti2p$ ）は、1.94であった。尚、プラズマ処理しないアナターゼ型二酸化チタン粉末の面積比（O1s/ $Ti2p$ ）は、2.00であった。また、この試料を1週間大気中に放置した後には上記と同様に測定した面積比（O1s/ $Ti2p$ ）も、1.94であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比（O1s/ $Ti2p$ ）にも変化はなかった。また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料をX線回折試験に付した結果、プラズマ処理の前及び後で、アナターゼ型二酸化チタンに変化は見られなかった。プラズマ処理前の試料（a）及び処理後の試料（b）のX線回折パターンを図1に示す。また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料のESRスペクトルを測定した。測定は、真空中（0.1Torr）、77Kで行った。測定条件は以下の通りである。

〔基本的パラメーター〕

測定温度 77K  
 フィールド 330mT $\pm$ 25mT  
 走査時間 4分  
 Mod. 0.1mT  
 ゲイン 5 $\times$ 10  
 パワー 0.1mW  
 タイムコンスタント 0.03秒  
 光源 高圧水銀ランプ 500W  
 フィルター L-42

〔試料作成〕

真空脱気 1時間以上

〔g値の計算〕

$Mn^{2+}$  マーカー（ $g_{an}=1.981$ ）を基準として

$$g = g_{an} \times H_{an} / (H_{an} + \Delta H)$$

$H_{an}$  :  $Mn^{2+}$  マーカーの磁場、 $\Delta H$  :  $H_{an}$ からの磁場の変化量

プラズマ処理前の試料のESRスペクトルを図2に示す。図中（a）が暗黒下でのESRスペクトル、（b）が420nm以下の光（500Wの高圧水銀ランプを使用）をカットするフィルター（L-42）を介して光照射した状態で測定したESRスペクトルである。プラズマ処理後の試料のESRスペクトルを図3に示す。図中（a）が暗黒下でのESRスペクトル、（b）が420nm以下の光（500Wの高圧水銀ランプを使用）をカットするフィルター（L-42）を介して光照射した状態で測定したESRスペクトル、（c）がフィルター（L-42）を介さずに光照射した状態で測定したESRスペクトルである。図2と図3に示すESRスペクトルは同じ条件で測定したものである。両者を比較すると、本発明の触媒は、出発原料には見られない、 $g=2.003\sim 4$ に特異的なシグナルを有し、しかもこのシグナルは、420nm以下の光をカットした光照射下で、増幅される。本発明の触媒（プラズマ処理したアナターゼ型二酸化チタン）は、420nm以上の可視光で強度が強くなる $g$ 値2.003 $\sim$ 4にシグナルが観測された。さらに、このかつこのピークは、試料を1週間大気中に放置した後、再度測定した際にも維持されていた。また、実施例4の触媒は、 $g$ 値が1.96にシグナルを示す $Ti^{3+}$ に帰属されるシグナルは観測されなかった。

【0013】試験例2（NO<sub>x</sub>酸化活性測定）

実施例4で作製した試料0.2gをガラスプレート（6 $\times$ 6cm）に塗布したものをバイレックス（登録商標）ガラス製反応容器（内径160mm、厚さ25mm）内に設置した。光源には300Wキセノンランプを用い、日本分光製照射装置により半値幅20nmの単色光として、光を照射した。上記反応容器に湿度0%RHの模擬汚染空気（NO:1.0ppm）を1.5リットル/分の流速で連続的に供給し、反応出口におけるNOの濃度変化をモニターした。NOの濃度は、オゾンを用いた化学発光法により測定した。24時間のモニター値の累積値からNO<sub>x</sub>の除去率を求めた。その結果を表2に示す。表2には、比較のため、原料として使用した試料（ST-01）の結果も示す。

【0014】

【表2】

波長 (nm)	360	460	560
	NO除去率 (%)		
実施例4	28.7	17.1	4.7
原料 (ST-01)	28.1	0.2	0

【0015】上記表2に示す結果から、本発明のアナターゼ型二酸化チタンであって安定した酸素欠陥を有する光触媒（実施例4のサンプル）は、少なくとも560nmまでの可視光によって窒素酸化物を酸化除去する効果を有することが分かる。さらに表2には示していないが、本発明のアナターゼ型二酸化チタンであって安定した酸素欠陥を有する光触媒（実施例4のサンプル）は、少なくとも600nmまでの可視光によって窒素酸化物を酸化除去する効果を有していた。

【0016】試験例3（安息香酸減少測定試験）

実施例4で作製した試料0.02gと0.1mmol/l安息香酸25mlをバイレックス製反応セル（40ml）に入れ、マグネチックスターラーにより攪拌した。光源は、電圧調整器により波長500nmで70mWとなるように調製したハロゲンランプを用いた。ハロゲンランプと反応セルの距離は、10cmとなるように配置した。また、そのあいだには、シャープカットフィルターを用い、紫外線をカットした。反応は、設置後24時間放置し、吸着平衡させた後、光を48時間照射し反応させた。反応前と反応後の比較は、可視紫外光吸収スペクトルにより、228nmにおける吸光度により安息香酸の濃度を測定した。なお、反応及び測定時には、光が入り込まないようにした。その結果、48時間後における安息香酸の分解率は20.46%であった。尚、原料として用いた酸化チタンには、上記条件下での安息香酸の分解は観測されなかった。

【0017】実施例5

アナターゼ型二酸化チタン粉末（石原産業（株）製ST-01）10gを400mlの石英製反応管に収容した。この石英製反応管をプラズマ発生装置に接続し、系内を真空ポンプで排気した後、200Wの電磁波（2.45GHz）を反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末に照射し、テスラーコイルによってプラズマを発生させた。そして、H<sub>2</sub>ガス（流量を30ml/分）を系内の圧力が約1トルとなるように導入した。反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末を攪拌しながら10分間処理した。なお、プラズマ処理系は、ガスを導入せず、かつポンプでの排気も断絶した状態で真空度が1トル上昇するのに40分を要した。得られたアナターゼ型二酸化チタン粉末をX線光電子分光法（XPS）により、チタンの2p電子に帰属されるピーク（458.8eV（Ti2p3/2）及び464.6eV（Ti2p1/2）の面積とチタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピーク（531.7eV（O1s）の面積とを

求めた。得られた面積比（O1s/Ti2p）は、1.92であった。尚、プラズマ処理しないアナターゼ型二酸化チタン粉末の面積比（O1s/Ti2p）は、2.00であった。また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比（O1s/Ti2p）も、1.92であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比（O1s/Ti2p）にも変化はなかった。また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料をX線回折試験に付した結果、プラズマ処理の前及び後で、アナターゼ型二酸化チタンに変化は見られなかった。また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料のESRスペクトルを測定した。測定は、実施例4と同様である。その結果、実施例5の触媒（プラズマ処理したアナターゼ型二酸化チタン）は、実施例4と同様にg値2.003～4にシグナルが観測された。さらに、このピークは、試料を1週間大気中に放置した後、再度測定した際にも維持されていた。また、実施例5の触媒は、g値が1.96にシグナルを示すTi<sup>3+</sup>に帰属されるシグナルは観測されなかった。

【0018】実施例6

アナターゼ型二酸化チタン粉末（石原産業（株）製ST-01）4gを200mlの石英製反応管に収容した。この石英製反応管に電熱線加熱器を装着し、系内を真空ポンプで0.1トル以下になるまで排気した後、加熱器で反応管ごと400℃に昇温した。加熱後400℃を1時間した。なお、処理中は、真空ポンプで排気続け、0.1トル以下を維持した。1時間後に褐色の粉体を得た。得られたアナターゼ型二酸化チタン粉末をX線光電子分光法により、チタンの2p電子に帰属されるピーク（459.5eV（Ti2p3/2）及び465.4eV（Ti2p1/2）の面積とチタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピーク（530.0eV（O1s）の面積とを求めた。得られた面積比（O1s/Ti2p）は、1.92であった。尚、プラズマ処理しないアナターゼ型二酸化チタン粉末の面積比（O1s/Ti2p）は、2.00であった。また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比（O1s/Ti2p）も、1.92であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比（O1s/Ti2p）にも変化はなかった。また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料をX線回折試験に付した結果、プラズマ処理の前及び後で、アナターゼ型二酸化チタンに変化は見られなかった。

【0019】試験例4（NOx酸化活性測定）



試験例2と同様の条件で実施例6で作製した試料のNOx酸化活性を測定した。結果を表3に示す。実施例4で得られたサンプルに比べてやや活性は低い（特に短波長

領域での）が、600nm付近まで活性が見られた。

【0020】

【表3】

波長 (nm)	360	460	560
	NO除去率 (%)		
実施例6	18.3	16.2	4.7
原料 (S.T-01)	28.1	0.2	0

#### 【0021】試験例5（安息香酸減少測定試験）

実施例6で作製した試料を用い、試験例3と同様の条件で安息香酸の光分解試験を行った。その結果、48時間後における安息香酸の分解率は15.42%であった。尚、原料として用いた酸化チタンには、上記条件下での安息香酸の分解は観測されなかった。

#### 【0022】実施例7

アナターゼ型二酸化チタン粉末（石原産業（株）製、S.T-01）5gを内径5cm、長さ100cmの石英製反応管に収容した。この石英製反応管にRFプラズマ発生装置を装着し、反応管系内を真空ポンプで0.05トルまで排気した後、500Wの電磁波（13.56MHz）を反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末に照射し、プラズマを発生させた。そして、H<sub>2</sub>ガス（流量を500ml/分）を系内の圧力が約1トルとなるように導入した。反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末を攪拌しながら30分間処理した。尚、ニクロム線による抵抗加熱により石英管壁を400℃に加熱し、その温度を反応期間中維持した。得られたアナターゼ型二酸化チタン粉末をX線光電子分光法（XPS）により、チタンの2p電子に帰属されるピーク（458.8eV（Ti2p<sub>3/2</sub>）及び464.6eV（Ti2p<sub>1/2</sub>）の面積とチタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピーク（531.7eV（O1s）の面積とを求めた。得られた面積比（O1s/Ti2p）は、1.51であった。尚、プラズマ処理しないアナターゼ型二酸化チタン粉末の面積比（O1s/Ti2p）は、2.00であった。また、この試料を1週間大気中に放置した後には上記と同様に測定した面積比（O1s/Ti2p）も、1.51であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比（O1s/Ti2p）にも変化はなかった。

#### 【0023】実施例8

##### ジルコニアのプラズマ処理

キシダ化学製ZrO<sub>2</sub> 2gを280mlの石英製反応管に収容した。この石英製反応管をプラズマ発生装置に接続し、系内を真空ポンプで排気した後、400Wに電磁波（2.45GHz）を反応管内のジルコニア粉末に照射し、テスラーコイルによってプラズマを発生させた。そして、H<sub>2</sub>ガス（流量を30ml/分）を系内の圧力が約1トルとなるように導入した。反応管内のジルコニア粉末を攪拌しながら30分間処理した。その結果、薄

い灰色の粉体を得た。得られた酸化ジルコニウム試料をX線光電子分光法により、ジルコニウムの3d電子に帰属されるピーク（182~183eV（Zr3d<sub>5/2</sub>）及び184~185eV（Zr3d<sub>3/2</sub>）の面積とジルコニウムと結合している酸素の1s電子に帰属されるピーク（530eV（O1s）の面積とを求めた。得られた面積比（O1s/Zr3d）は、1.98であった。尚、プラズマ処理しない酸化ジルコニウム粉末の面積比（O1s/Zr3d）は、2.01であった。また、この試料を1週間大気中に放置した後には上記と同様に測定した面積比（O1s/Zr3d）も、1.98であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比（O1s/Zr3d）にも変化はなかった。

#### 【0024】試験例6

実施例8で調製した試料（0.2g）をガラス製ベルジャー型反応装置（1.9リットル）内に設置した。光源にはハロゲンランプ（東芝ライテックJDR100V 75WN/S-EK）を用い、かつ390nm以下の紫外線をカットするガラスフィルターを用いた（中心光度：10万ルクス）。系内を十分に排気した後、アセトアルデヒドを反応容器内に注入して、所定濃度（500ppm）の反応ガスとした。アセトアルデヒドが吸着平衡に達した後、光照射を開始した。反応ガスは、ガスクロマトグラフィー（FID）で分析した。光照射開始120分後のアセトアルデヒドを表4に示す。また、比較例としてプラズマ処理しないジルコニア原料についても、光照射開始120分後のアセトアルデヒドを測定し、結果を表4に示す。

#### 【0025】試験例7

実施例8で調製した試料（0.2g）をガラス製ベルジャー型反応装置（1.9リットル）内に設置した。光源にはブラックランプ（岩崎電気株式会社 H110BL）を用いた（UV強度：1.8mW/cm<sup>2</sup>）。このランプはUVa領域の紫外線の照射を行うものである。系内を十分に排気した後、アセトアルデヒドを反応容器内に注入して、所定濃度（500ppm）の反応ガスとした。アセトアルデヒドが吸着平衡に達した後、光照射を開始した。反応ガスは、ガスクロマトグラフィー（FID）で分析した。光照射開始120分後のアセトアルデヒド濃度を表4に示す。また、比較例としてプラズマ処理しないジルコニア原料についても、光照射開始12

0分後のアセトアルデヒドを測定し、結果を表4に示す。

【0026】

【表4】

	ハロゲンランプ (390nm以下カット)	ブラックライト
実施例8	268ppm	250ppm
比較例2 (ジルコニア原料)	499ppm	498ppm

【0027】上記表4に示す結果から、本発明の製造方法により水素プラズマ処理したジルコニアは、可視光によってアセトアルデヒドに対する高い光分解特性を有し、可視光型の光触媒として機能することが分かる。また、比較例2の原料として使用したジルコニアは、可視光及び紫外光いずれによっても、アセトアルデヒドに対する光分解特性は有さなかった。

【0028】実施例9

ルチル型TiO<sub>2</sub>のプラズマ処理

テイカ製ルチル型TiO<sub>2</sub> (MT-500B) 2gを280mlの石英製反応管に収容した。この石英製反応管をプラズマ発生装置に接続し、系内を真空ポンプで排気した後、400Wの電磁波 (2.45GHz) を反応管内のルチル型酸化チタン粉末に照射し、テスラーコイルによってプラズマを発生させた。そして、H<sub>2</sub>ガス (流量を30ml/分) を系内の圧力が約1トールとなるように導入した。反応管内のルチル型酸化チタン粉末を攪拌しながら30分間処理した。その結果、青味の強い薄灰色の粉体を得た。上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料をX線回折試験に付した結果、プラズマ処理の前及び後で、ルチル型二酸化チタンに変化は見られなかった。得られたルチル型二酸化チタン試料をX線光電子分光法により、チタンの2p電子に帰属されるピーク (458.6eV (Ti2p<sub>3/2</sub>) 及び464.2eV (Ti2p<sub>1/2</sub>) の面積とチタンと結合している酸素

の1s電子に帰属されるピーク (529.8eV (O1s) の面積とを求めた。得られた面積比 (O1s/Ti2p) は、1.74であった。尚、プラズマ処理しないルチル型二酸化チタン粉末の面積比 (O1s/Ti2p) は、2.01であった。また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比 (O1s/Ti2p) も、1.74であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比 (O1s/Ti2p) にも変化はなかった。上記方法により調製した試料 (0.2g) をガラス製ベルジャー型反応装置 (1.9リットル) 内に設置した。光源にはハロゲンランプ (東芝ライテックJD R110V 75WN/S-EK) を使い、かつ390nm以下の紫外線をカットするガラスフィルターを用いた (中心光度: 10万ルクス)。系内を十分に排気した後、アセトアルデヒドを反応容器内に注入して、所定濃度 (500ppm) の反応ガスとした。アセトアルデヒドが吸着平衡に達した後、光照射を開始した。反応ガスは、ガスクロマトグラフィー (FID) で分析した。光照射開始120分後のアセトアルデヒド濃度を表5に示す。また、比較例としてプラズマ処理しないルチル型TiO<sub>2</sub>についても、光照射開始50分後のアセトアルデヒドを測定し、結果を表5に示す。

【0029】

【表5】

	ハロゲンランプ (390nm以下カット)
実施例9	264
比較例3 (ルチル型酸化チタン原料)	302

【0030】上記表5に示す結果から、本発明の製造方法により水素プラズマ処理したルチル型酸化チタンは、可視光によってアセトアルデヒドに対する高い光分解特性を有し、可視光型の光触媒として機能することが分かる。また、比較例3の原料として使用したルチル型酸化チタンは、可視光によるアセトアルデヒドの光分解特性は示したが、実施例3の試料に比べて弱かった。

【0031】実施例10

酸化ハフニウムのプラズマ処理

酸化ハフニウム (HfO<sub>2</sub>, Fluka製、純度99.8%) 2gを容量200mlの石英製反応管に収容した。この石英製反応管をプラズマ発生装置に接続し、系内を真空ポンプで排気した後、400Wの電磁波 (2.45

GHz) を反応管内の酸化ハフニウム粉末に照射し、テスラーコイルによってプラズマを発生させた。そして、H<sub>2</sub>ガス (流量をマスフローメーターにより30ml/分に調整) を系内の圧力が約1トールとなるように導入した。石英反応管を回転させながら、管内の酸化ハフニウム粉末を攪拌しながら1時間処理した。その結果、表面が灰色になった粉体を得た。得られた酸化ハフニウム試料をX線光電子分光法により、ハフニウムの4f電子に帰属されるピーク (16~17eV (Hf4f)) の面積とハフニウムと結合している酸素の1s電子に帰属されるピーク (530eV (O1s)) の面積とを求めた。得られた面積比 (O1s/Hf4f) は、2.15であった。尚、プラズマ処理しない酸化ハフニウム粉末

の面積比 (O1s/Hf4f) は、2.20であった。また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比 (O1s/Hf4f) も、2.15であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比 (O1s/Hf4f) にも変化はなかった。上記方法により調製した試料0.4gをメタノールに分散し、ガラス板 (6cm×6cm) に塗布した。このガラス板をガラス製ベルジャー型反応装置 (1.9リットル) 内に設置した。光源にはハロゲンランプ (東芝ライテックJDR110V 75WN/S-EK) を使い、かつ420nm以下の紫外線をカットするガラスフィルターを用いた。系内を十分に排気した後、アセトアルデヒドを反応容器内に注入して、所定濃度 (500ppm) の反応ガスとした。アセトアルデヒドが吸着平衡に達した後、光照射を開始した。反応ガスは、ガスクロマトグラフィー (FID) で分析した。光照射開始90分後のアセトアルデヒド濃度は420ppmであった。尚、未処理の酸化ハフニウム粉末0.4gを同様にして塗布したサンプルについても試験を行ったが、光照射前後でアセトアルデヒド濃度に変化はなかった。この結果から、本発明の製造方法により水素プラズマ処理した酸化ハフニウムは、可視光によってアセトアルデヒドに対する光分解特性を有し、可視光型の光触媒として機能することが分かる。

#### 【0032】実施例11

##### チタン酸ストロンチウムのプラズマ処理

チタン酸ストロンチウム (SrTiO<sub>2</sub>, Aldrich Chemical Company 製、5ミクロン以下の粒子径、純度99%) 2gを容量200mlの石英製反応管に収容した。この石英製反応管をプラズマ発生装置に接続し、系内を真空ポンプで排気した後、400Wの電磁波 (2.45GHz) を反応管内のチタン酸ストロンチウム粉末に照射し、テスラーコイルによってプラズマを発生させた。そして、H<sub>2</sub>ガス (流量をマスフローメーターにより30ml/分に調整) を系内の圧力が約1トールとなるように導入した。石英反応管を回転させながら、管内のチタン酸ストロンチウム粉末を攪拌しながら1時間処理した。その結果、表面が灰色になった粉体を得た。以上により調製した試料0.2gをメタノールに分散し、ガラス板 (6cm×6cm) に塗布した。このガラス板をガラス製ベルジャー型反応装置 (1.9リットル) 内に設置した。光源にはハロゲンランプ (東芝ライテックJDR110V 75WN/S-EK) を使い、かつ420nm以下の紫外線をカットするガラスフィルターを用いた。系内を十分に排気した後、アセトアルデヒドを反応容器内に注入して、所定濃度 (500ppm) の反応ガスとした。アセトアルデヒドが吸着平衡に達した後、光照射を開始した。反応ガスは、ガスクロマトグラフィー (FID) で分析した。光照射開始60分後のアセトアルデヒド濃度は450ppmであった。尚、未処理のチタン酸ストロンチウム粉末0.4gを同様にして塗布

したサンプルについても試験を行ったが、光照射前後でアセトアルデヒド濃度に変化はなかった。この結果から、本発明の製造方法により水素プラズマ処理したチタン酸ストロンチウムは、可視光によってアセトアルデヒドに対する光分解特性を有し、可視光型の光触媒として機能することが分かる。

#### 【0033】実施例12

##### 湿式太陽電池

実施例1で作成した本発明の触媒 (粉末) をポリエチレングリコールとアセトンと混合し、透明電極 (ITO) に塗布した。塗布後、約300℃で1時間焼き付け処理をした。得られた電極を、市販のルテニウム錯体 (8RuL<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>, L=4, 4'-ジカルボキシ-2, 2'-ビスピリジン) を含有するメタノール溶液に浸漬した。得られた電極に、0.1Mヨウ化カリウム水溶液を1滴滴下した。この上に、対極として透明電極 (ITO) を積層し、周囲を樹脂で固定し、湿式太陽電池を得た。この電池に、420nm以下の紫外線をカットするガラスフィルターを介してハロゲンランプ (東芝ライテックJDR110V 75WN/S-EK) の光を照射した。その結果、光電流が観測された。実施例4で作成した本発明の触媒 (粉末) についても上記と同様にして湿式太陽電池を作成した。この電池に、420nm以下の紫外線をカットするガラスフィルターを介してハロゲンランプ (東芝ライテックJDR110V 75WN/S-EK) の光を照射した。その結果、光電流が観測された。

#### 【0034】実施例13

##### 湿式太陽電池

対極として、透明電極 (ITO) の代わりにポリアニリン薄膜電極を用いた以外は、実施例12と同様にして、湿式太陽電池を実施例1及び4の試料のそれぞれについて得た。これらの電池に、420nm以下の紫外線をカットするガラスフィルターを介してハロゲンランプ (東芝ライテックJDR110V 75WN/S-EK) の光を照射した。その結果、光電流が観測された。

#### 【0035】実施例14

##### 可視光による水の分解試験

実施例1で作製した光触媒0.3g、水 (pH7、30ml) 及びマグネチックスターラーを反応容器内に設置し、真空脱気ライン (500ml) に接続した。光源にはキセノンランプ (500W) を使い、420nm以下の紫外線をカットするガラスフィルターを用いた。系内を十分に排気した後、光照射を開始した。5時間毎に発生した水素ガスを採取し、ガスクロマトグラフィー (TCD) で分析を行った。水素ガスの生成速度は0.02μmol/hであった。

#### 【0036】実施例15

##### 可視光による二酸化炭素の還元試験

実施例1で作製した光触媒0.3gをメタノールに分散

しガラス板(6cm×6cm)に塗布した後、300度で1時間加熱し粉体脱離しにくい試料を作製した。1リットルの反応容器内に光触媒を塗布したガラス板を設置した後、真空脱気ライン(500ml)に接続した。系を脱気した後、水蒸気相を通した二酸化炭素ガス(500ppm)を反応容器内に注入した。光源にはキセノンランプ(500W)を用い、420nm以下の紫外線をカットするガラスフィルターを用いた。発生したガスの分析にはガスクロマトグラフィー(TCD)を使用した。反応容器に可視及び赤外光を照射し、各照射時間毎に反応容器内の混合気体の分析を行ったところ、メタノールが $2\mu\text{mol/h}$ の速度で生成していることが観測された。

【0037】本発明によれば、可視光活性を有する光触媒を提供することができ、この触媒を用いることで、アセトアルデヒド、NOx、安息香酸等の物質を光分解することができる。さらに本発明の材料は、可視光活性を利用した種々の分野での応用が可能である。

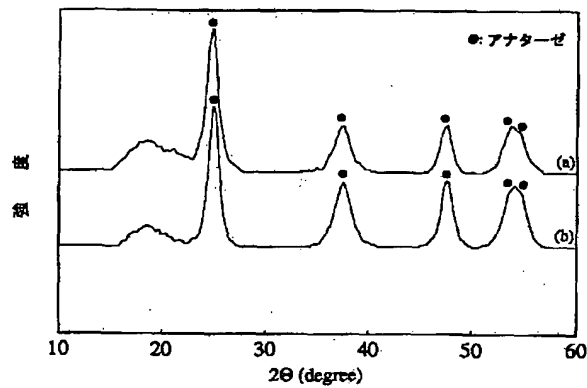
【図面の簡単な説明】

【図1】 は、プラズマ処理前の試料及び処理後の試料のX線回折パターンを示す。

【図2】 は、プラズマ処理前の試料(アナターゼ型二酸化チタン)のESRスペクトルを示す。

【図3】 は、本発明の触媒(プラズマ処理後の試料(アナターゼ型二酸化チタン))のESRスペクトルを示す。

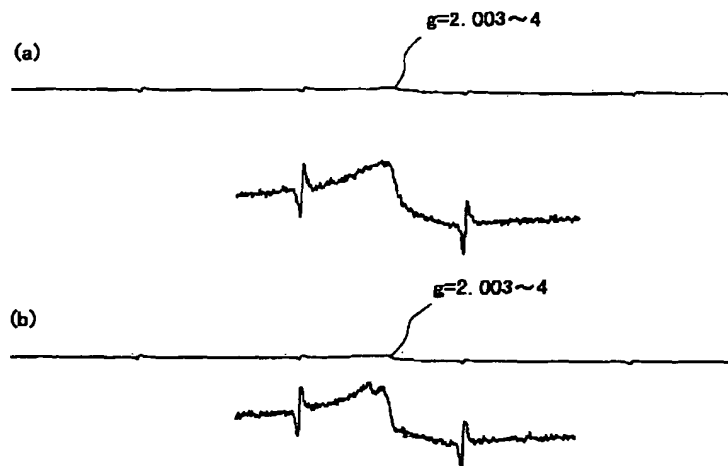
【図1】



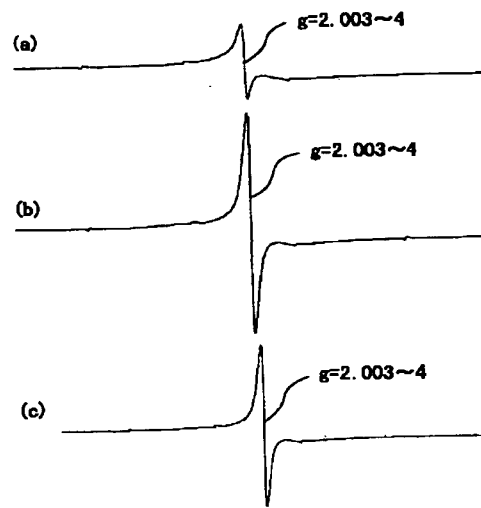
(a) 出発原料  $\text{TiO}_2$  (ST-01)

(b) 出発原料をラジオ波プラズマ処理したもの

【図2】



【図3】




---

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>		識別記号	F I	テームド (参考)
B 01 J	35/02	Z A B	B 01 J 37/08	5 F 0 5 1
	37/02	3 0 1	37/34	
	37/08		C 01 G 23/053	A J G
	37/34		C 03 C 17/25	
C 01 G	23/053		B 01 D 53/36	
C 03 C	17/25			1 0 2 G
H 01 L	31/04		H 01 L 31/04	Z

- (31)優先権主張番号 特願平10-339772  
 (32)優先日 平成10年11月30日(1998. 11. 30)  
 (33)優先権主張国 日本(J P)  
 (31)優先権主張番号 特願平11-64665  
 (32)優先日 平成11年3月11日(1999. 3. 11)  
 (33)優先権主張国 日本(J P)  
 (31)優先権主張番号 特願平11-208138  
 (32)優先日 平成11年7月22日(1999. 7. 22)  
 (33)優先権主張国 日本(J P)

Fターム(参考) 4C080 AA07 BB05 BB06 CC01 HH05  
JJ04 KK08 LL02 MM02  
4D048 AA06 AA19 AA21 AB01 AB02  
AB03 BA07X BA13X BA41X  
BB01 BB03 EA01  
4G047 CA02 CA10 CB04 CC03 CD02  
CD03 CD07  
4G059 AA01 AC30 EA04 EA11 EB09  
4G069 AA02 AA03 AA08 BA04A  
BA04B BA14A BA14B BA16A  
BA48A CA01 CA07 CA08  
CA10 CA11 CA13 CA17 CC33  
EA01X EA01Y EA08 EA14  
EB18X EB18Y EC22X EC22Y  
EC27 FA01 FA03 FB29 FB58  
FB80 FC07  
5F051 AA14 FA04 FA30 HA15